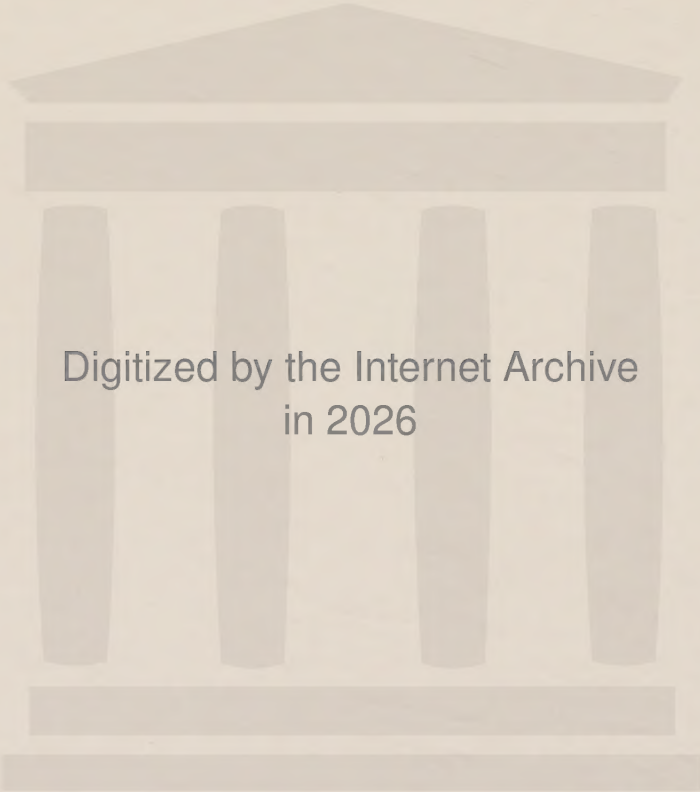




Digitized by the Internet Archive
in 2026

Magnetische Eigenschaften
tetraedrischer Eisen-Schwefel-Gerüste
in Verbindungen mit Thallium

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Detmar Welz

aus

Aachen

Bochum 1988

Magnetische Eigenschaften
tetraedrischer Eisen-Schwefel-Cluster
in Verbindungen mit Thallium

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Detmar Wels

Dissertation eingereicht am: 28.3.1988

Tag der mündlichen Prüfung: 13.6.1988

Referent: Prof. Dr. M. Rosenberg

Korreferent: Prof. Dr. H. Neddermeyer

Bochum 1988

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND ÜBERBLICK	1
2. GRUNDLAGEN DER MESSVERFAHREN	7
2.1 Elastische Neutronenbeugung	7
2.1.1 Neutronenstreuung an Atomen	7
2.1.2 Beugung am kristallinen Festkörper	13
2.1.3 Pulverdiffraktometrie und Strukturanalyse	19
2.1.4 Meßapparatur und Datenauswertung	22
2.2 Mössbauerspektroskopie	23
2.2.1 Der Mössbauereffekt	23
2.2.2 Die einzelnen Hyperfeinwechselwirkungen	27
2.2.3 Überlagerungen und Übergänge	37
2.2.4 Meßapparatur und Datenauswertung	42
3. UNTERSUCHUNG DER PHASEN TlFeS_2 UND $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ MIT KETTENSTRUKTUR	44
3.1 Probenherstellung und -charakterisierung	44
3.2 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität	45
3.2.1 Die Suszeptibilität von TlFeS_2	46
3.2.2 Die Suszeptibilität von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$	48
3.3 Neutronenstreuemessungen	49
3.3.1 Ermittlung der Spinstruktur von TlFeS_2	49
3.3.2 Diskussion der Spinstruktur von TlFeS_2	53
3.3.3 Ermittlung der Spinstruktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$	55
3.3.4 Diskussion der Spinstruktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$	60
3.4 Mössbauermessungen	62
3.4.1 Analyse der Spektren von TlFeS_2	64
3.4.2 Analyse der Spektren von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$	66
3.4.3 Interpretation im Hinblick auf die elektronische Struktur	70
3.5 Resümee	74

4.	UNTERSUCHUNG DER PHASEN TlFe_xS_2 MIT SCHICHT- STRUKTUR	76
4.1	Probenherstellung und -charakterisierung	76
4.2	Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität	78
4.2.1	Die Suszeptibilität unterhalb von Raumtemperatur	78
4.2.2	Die Suszeptibilität von $\text{TlFe}_{1,8}\text{S}_2$ oberhalb von Raumtemperatur	82
4.3	Neutronenstreuemessungen	83
4.3.1	Merkmale der Raumtemperatur-Beugungsdiagramme	83
4.3.2	Diskussion für den Konzentrationsbereich $1,6 < x < 1,8$	86
4.3.3	Diskussion für $\text{TlFe}_{1,5}\text{S}_2$ und $\text{TlFe}_{1,6}\text{S}_2$	88
4.3.4	Analyse der Subzellen-Reflexintensitäten	93
4.3.5	Effekte bei tiefen Temperaturen	97
4.4	Mössbauermessungen	100
4.4.1	Merkmale der Mössbauerspektren	100
4.4.2	Diskussion der Anteile von Teilspektren	104
4.4.3	Analyse einzelner Teilspektren	109
4.4.4	Interpretation des graduellen magnetischen Übergangs	114
4.5	Resümee	116
5.	BERECHNUNG DER ELEKTRONISCHEN BANDSTRUKTUR VON KUBISCHEM UND TETRAGONALEM FeS	118
5.1	Die Fragestellung	118
5.2	Rechentechnisches	120
5.2.1	Skizze der LMT0-ASA-Methode	121
5.2.2	Dokumentation der Vorgabedaten	131
5.3	Die berechneten Bandstrukturen	136
5.3.1	Unmagnetische Bandstrukturen	136
5.3.2	Spinpolarisierte Bandstrukturen	147
5.4	Resümee	151

6. ZUSAMMENFASSUNG	153
7. ANHÄNGE	155
7.1 Auswertung magnetischer Mössbauerspektren bei starker Quadrupolstörung	155
7.2 Klassifikation und Orbitalbeiträge für Bänder bei T_d^2 - und D_{4h}^7 -Symmetrie	158
8. LITERATURVERZEICHNIS	161

1. EINLEITUNG UND ÜBERBLICK

Die Thallium-Eisen-Sulfide, die das Thema der vorliegenden Arbeit bilden, gehören einer recht allgemeinen Klasse von Verbindungen aus einem elektropositiven Metall A, einem Übergangsmetall M und einem Chalkogen X an, in denen sich ein gemeinsames Strukturprinzip in räumlich ausgedehnten, anisotropen und durch die zwischengelagerten A-Atome fixierten M-X-Gerüsten ausdrückt. Die dieser Klasse angehörenden Verbindungen zeigen typischerweise sowohl polare Bindungen zwischen anionischen M-X-Gerüsten und A-Kationen als auch metallische oder kovalente Eigenschaften innerhalb der Gerüste /1,2/.

Oft wird für eine vorgegebene Elementkombination A-M-X ein ganzer Satz verwandter Verbindungen mit unterschiedlicher Stöchiometrie erhalten, wofür das gut untersuchte Ba-Fe-S-System, in dem bisher etwa ein Dutzend Zusammensetzungen beschrieben wurden, ein aufschlußreiches Beispiel darstellt /3/. Der von einer Zusammensetzung zur nächsten wechselnde Kationengehalt (wie auch das Einbringen chemisch verschiedener Kationen) kann durch eine Änderung der mittleren Übergangsmetallvalenz ausgeglichen werden; eine verstärkte Elektronenzufuhr führt aber schließlich zu einer Auftrennung anionischer Einheiten und zu niedriger-dimensionalen Gerüsten. Ein solcher Abbau kann beispielsweise ausgehend von M-X-Schichten oder -Netzwerken über mehrfache oder einfache Ketten zu Atomgruppen oder Kettensegmenten führen und endet mit vereinzelt einfachen anionischen Einheiten. Es sind selbst Phasen mit "unbeschränkt anpassungsfähigen" Strukturen beschrieben worden, bei denen eine kontinuierliche Änderung der Stöchiometrie durch eine inkommensurable Ba-Füllung zwischen parallelen Fe-S-Ketten ermöglicht wird /4/.

Die heute bekannten Thallium-Eisen-Sulfide sind während des vergangenen Jahrzehnts kristallographisch charakterisiert worden, und die in ihnen auftretenden, in Abb. 1.1 gezeigten Gerüste setzen sich sämtlich aus kantenverknüpften, mit Eisen besetzten Schwefeltetraedern zusammen. Im einzelnen sind drei Zusammensetzungen zu nennen:

- die in der Mineralogie als Raguinit geführte monokline Verbindung TlFeS_2 (Raumgruppe $C2/m$ (C_{2h}^3), Nr. 12 /5/) mit linearen, gestreckten Tetraederketten (Abb. 1.1a) /6,7/,

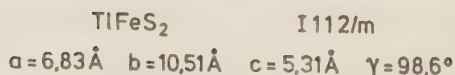
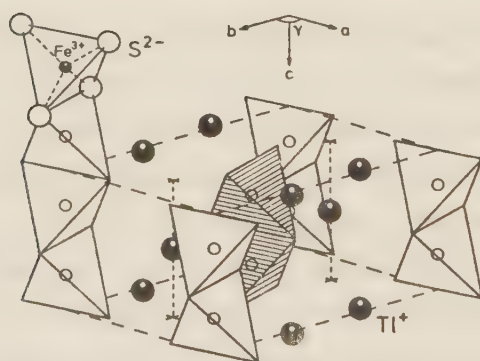


Abb. 1.1a: Die monokline Kristallstruktur von TlFeS_2 /7/. Für die Darstellung wurde eine innenzentrierte Aufstellung gewählt; die konventionelle Aufstellung ist $C12/m1$.

- die orthorhombische Verbindung $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ($Pnma$ (D_{2h}^{16}), Nr. 62), in der die Ketten gefaltet werden, um zusätzlich Tl aufzunehmen (Abb. 1.1b) /8/, und

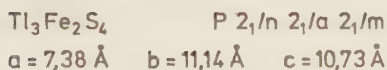
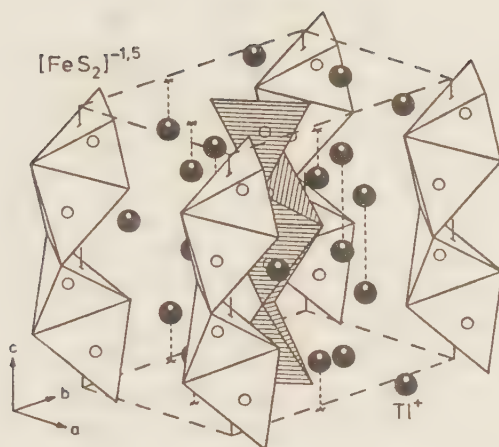
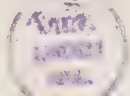


Abb. 1.1b: Die orthorhombisch aufgestellte Kristallstruktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ /10/. Die Darstellung weicht in einer Vertauschung der b- und c-Achse und einer c/4-Verschiebung längs der Ketten von der konventionellen Aufstellung Pnma ab.

- die kontinuierliche Serie der TlFe_xS_2 -Phasen mit $1,3 \leq x \leq 1,8$, die auf der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur ($I4/mmm$ (D_{4h}^{17}), Nr. 139) beruht, wobei die ebenen Tetraederschichten nur teilweise mit Fe besetzt sind (Abb. 1.1c) /7,8/.

Schließlich ist hier noch das seltene Mineral Picotpaulit zu erwähnen, dem eine orthorhombische Struktur zugeschrieben wurde /9/, für das aber bisher keine Strukturbestimmung durchgeführt worden ist.

Zu den zuvor an diesen Sulfiden durchgeführten Untersuchungen ist folgen-



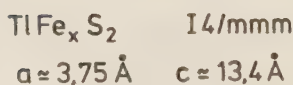
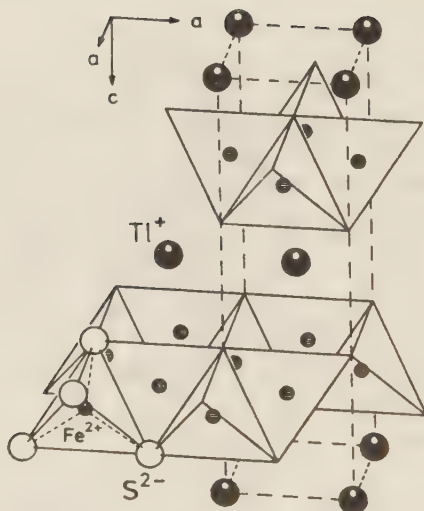


Abb. 1.1c: Die tetragonale Kristallstruktur für den Phasenbereich TlFe_xS_2 ($1,3 \leq x \leq 1,8$) mit nur teilweise besetzten Fe-Plätzen /7/. Bei geordneten Leerstellenverteilungen sind Überzellen zu erwarten.

des zu bemerken. Der Verbindung $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit gefalteten Ketten wurde bisher eine monokline Zelle ($P2_1/c$ (C_{2h}^5), Nr. 14) mit $a = 13,03$, $b = 11,14$, $c = 7,383 \text{ \AA}$ und $\beta = 124,5^\circ$ zugeschrieben /8/, die aber innerhalb der gegebenen Genauigkeit auch durch die orthorhombischen Achsen $\vec{a}' = \vec{c}$, $\vec{b}' = \vec{a} + \vec{c}$, $\vec{c}' = \vec{b}$ beschrieben werden kann. In Tab. 1.1 sind die durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmten Atomlagen /10/ in den neuen Koordinaten (Pnma) angegeben. Die Verbindung $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ stellt sich somit als zu $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ /11/ isomorph heraus, und hier wie dort sind alle

Atom	Pos.	x	y	z
Tl (1)	4c	0,410	0,25	0,276
Tl (2)	8d	0,452(0)	0,077(2)	0,635(1)
Fe	8d	0,461(2)	0,124(2)	0,966(4)
S (1)	4c	0,119	0,25	0,668
S (2)	4c	0,240	0,25	0,022
S (3)	8d	0,143(1)	0,053(3)	0,377(2)

Tab. 1.1: Aus einer Einkristall-Röntgenanalyse erhaltene Atomlagen für $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ /10/ nach einer Transformation auf orthorhombische Achsen (Raumgruppe Pnma); die Fehler in Klammern geben die Abweichungen bei jenen Lagen an, die in /10/ als inäquivalent angenommen waren. Die Zellabmessungen sind $a = 7,38$, $b = 10,73$, $c = 11,14$ Å.

Fe-Atome in symmetrieäquivalenten (8d)-Lagen der Pnma-Raumgruppe zu finden. Es ist von Interesse anzumerken, daß den Fe-Atomen hierbei formal eine nichtganzzahlige Valenz von +2,5 zukommt, wie es auch kürzlich durch Mössbaueruntersuchungen bestätigt wurde, die nur einen einzigen zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} gelegenen Valenzzustand zeigten /12/.

Durch das Auftreten von unbesetzten Tetraedern in der tetragonalen TlFe_xS_2 -Serie - im Unterschied zu den stets als stöchiometrisch beschriebenen /7,13/, die gleiche Struktur aufweisenden Verbindungen TlCo_2S_2 und TlNi_2S_2 - stellt sich die Frage nach einer geordneten Leerstellenverteilung. Aus Reflexaufspaltungen und dem Auftreten schwacher Überstrukturreflexe in Röntgendaten für Konzentrationen um $x = 1,5$ (1,40 bis 1,55) schlossen Zabel und Range /14/ auf eine geordnete Verteilung des in den orthorhombischen $\text{A}_2\text{M}_3\text{S}_4$ -Verbindungen mit $A = (\text{Rb}, \text{Cs})$ und $M = (\text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn})$ /15/ vorliegenden Typs. Für die restlichen Konzentrationen nahmen sie ein Vorliegen zweier unterschiedlicher Arten statistischer Verteilungen unterhalb und oberhalb von $x = 1,65$ an. Es bleibt

dabei jedoch unklar, was eine "orthorhombische Symmetrie aber tetragonale Metrik" für niedrige $x/14$ bedeutet, und warum eine abrupte Abnahme der c -Achse für x -Werte über 1,65 zu beobachten ist.

Ausgehend von den erwähnten Ergebnissen wurde die vorliegende Untersuchung der Thallium-Eisen-Sulfide mittels Suszeptibilitätsmessungen, Pulver-Neutronenbeugung und Mössbauerspektroskopie zum einen mit dem Ziel unternommen, die bislang fehlende magnetische Charakterisierung vorzunehmen, aber zum anderen auch, um die kristallographische Beschreibung des Bereichs der tetragonalen Schichtstruktur zu verbessern, da die Neutronenstreu Faktoren im Vergleich zu denen für Röntgenstreuung eine genauere Bestimmbarkeit von Leerstellenordnungen erwarten lassen.

Die weitere Darstellung in dieser Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Im Anschluß an diese Einleitung wird zunächst eine Zusammenfassung der Grundlagen der hier hauptsächlich benutzten Meßverfahren, der Neutronenbeugung und Mössbauerspektroskopie gegeben (Kapitel 2). Darauf werden in zwei getrennten Kapiteln die Ergebnisse für die Verbindungen TlFeS_2 und $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit Kettenstruktur (Kapitel 3) und für den Bereich der Phasen TlFe_xS_2 mit Schichtstruktur (Kapitel 4) vorgestellt und interpretiert. Zur Überprüfung der Interpretation wurden die elektronischen Bandstrukturen der verwandten binären tetraedrischen Sulfide, kubisches und tetragonales FeS , nach dem LMT0-Verfahren berechnet; die Ergebnisse werden in Kapitel 5 dargestellt und erörtert. Nach einer Zusammenfassung (Kapitel 6) sind noch zwei Abschnitte mehr technischen Inhalts zur Auswertung von Mössbauerspektren und zur Symmetrieklassifikation der Elektronenbänder als Anhang angefügt (Kapitel 7).

2. GRUNDLAGEN DER MESSVERFAHREN

Die folgenden Abschnitte geben einen Abriß der beiden in dieser Arbeit verwendeten, auf kernphysikalischen Prinzipien beruhenden Meßverfahren: elastische Neutronenbeugung und Mössbauerspektroskopie. Sie dienen der Einführung der später gebrauchten physikalischen Größen und Begriffe und mögen so dem Nicht-Spezialisten die Orientierung erleichtern. Einschlägige Literatur ist jeweils vorab vermerkt.

2.1 Elastische Neutronenbeugung

Als grundlegende Darstellungen seien hier /16,17,18,19/ genannt.

2.1.1 Neutronenstreuung an Atomen

Die Streuung von Teilchenstrahlen ist durch die ihnen nach der Quantenmechanik zuzuschreibenden Welleneigenschaften grundsätzlich ebenso wie die bekannte Röntgenanalyse geeignet, anhand von Interferenzerscheinungen Informationen über die atomare Struktur der kondensierten Materie zu gewinnen. Dabei ist die Teilchenenergie so zu wählen, daß sich eine de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2Em}} \quad (2.1)$$

im Bereich der atomaren Abstände des Streuobjekts, von der Größenordnung $1 \text{ \AA}$ ergibt. Unter den in Betracht kommenden Teilchen zeichnet sich das

Neutron - im Unterschied zu den ladungstragenden, elektrischen Kräften ausgesetzten Teilchen - aufgrund seiner hinreichend schwachen Wechselwirkung und seines guten Durchdringungsvermögens durch eine der Röntgenstrahlung nicht nachstehende Verwendbarkeit aus, indem es zerstörungsfreie Untersuchungen ermöglicht und keine besondere Probenpräparation erfordert.

Neutronenquellen mit einer Intensität, wie sie für Strukturuntersuchungen benötigt wird, sind erst seit dem Aufkommen der Kernspaltungsreaktoren verfügbar. In den üblichen Reaktoren werden die bei der Kernspaltung freigesetzten Neutronen zur Aufrechterhaltung der Kettenreaktion durch Stöße in einem "Moderator" abgebremst, bis sie mit dessen Atomen im thermischen Gleichgewicht stehen. Für Experimente lassen sich davon Neutronen mit einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung abzweigen, deren Energien für einen Raumtemperatur-Moderator in einem Bereich um 25 meV liegen. Mit der Neutronenmasse $m_n = 1,675 \cdot 10^{-24}$ g ergeben sich daraus Wellenlängen (2.1), die um $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ verteilt sind; dies ist gerade der für die Streuexperimente benötigte Bereich, so daß es üblich ist, hier auch von thermischer Neutronenstreuung zu sprechen.

Die Streuung der Neutronen in der kondensierten Materie wird in erster Linie durch Kernkräfte verursacht, die zwischen den Neutronen und Atomkernen auftreten. Die Wechselwirkung entzieht sich einer genauen theoretischen Berechnung; jedoch läßt sich der Streuvorgang wegen der gegen die Wellenlängen ($\sim 10^{-8}$ cm) vernachlässigbaren Kernaussdehnung ($\sim 10^{-12}$ cm) und Wechselwirkungsreichweite ($\sim 10^{-13}$ cm) in sehr guter Näherung als isotrope Punktstreuung

$$\psi = e^{i\vec{k}\vec{r}} \rightarrow \psi' = -\frac{b}{r} e^{i\vec{k}'\vec{r}} \quad (2.2)$$

ansetzen, die durch nur einen Parameter, die experimentell zu ermittelnde Streulänge b , bestimmt ist. Dem Vorgang (2.2) entspricht eine effektive Streudichte (Strepotential) $\rho(r) \propto b\delta(r)$, und der totale Streuquerschnitt beträgt $4\pi|b|^2$.

Bei den hier betrachteten niedrigen thermischen Energien findet man für b meist von der Wellenlänge unabhängige, reelle und überwiegend positive Werte um 10^{-12} cm, die für verschiedene Isotope und Ordnungszahlen regellos innerhalb einer Größenordnung variieren. Die Variation rührt von den unterschiedlichen Energien kurzlebiger Zwischenkerne her, deren Anregung auch für die negativen Streulängen mancher Isotope (z.B. ^{55}Mn) verantwortlich ist /18/. In einigen Fällen (wie ^6Li), in denen solche Resonanzen im Bereich der thermischen Energien liegen, ist eine Wellenlängenabhängigkeit und eine imaginäre Komponente der Streulänge zu beobachten. Die hohen Absorptionsquerschnitte, die bei diesen Kernen auftreten, können Streuexperimente erschweren.

Bei Isotopen, die einen Spin $I > 0$ aufweisen, sind auch die beiden durch Kombination mit dem Neutronenspin $\frac{1}{2}$ möglichen Zustände mit den Gesamtspins $I - \frac{1}{2}$ und $I + \frac{1}{2}$ durch unterschiedliche Streulängen gekennzeichnet. Da die Spineinstellungen im Streuobjekt gewöhnlich nicht räumlich korreliert sind, ist für die Interferenzamplituden jedoch nur der mittlere Wert $\bar{b}$ bestimmend. Wie auch für den entsprechenden Fall eines ungeordnet verteilten Isotopengemisches tritt dabei allerdings zusätzlich ein inkohärenter, diffuser Streubeitrag auf, der keine Strukturinformation trägt, mit dem Unterschied der beteiligten Streulängen anwächst und unter Umständen störend wirken kann. Die über die Spineinstellungen und die natürlichen Isotopenverteilungen gemittelten kohärenten Kernstreulängen der für diese Arbeit relevanten Elemente sind in Tab. 2.1 angegeben. Durch die einheitliche Größenordnung der Streulängen lassen sich, im Gegensatz

Element	$\bar{b}$
S	$0,2847 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$
Fe	$0,954 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$
Tl	$0,879 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$

Tab. 2.1: Kohärente Kernstreulängen für niederenergetische Neutronen und für die natürlichen Isotopengemische /19/. Aufgeführt sind die für diese Arbeit relevanten Elemente.

zur Röntgenstreuung, auch die Streuanteile leichter Elemente (Fe, S) neben denen schwerer (Tl) gut auflösen.

Durch das magnetische Dipolmoment des Neutrons, das in Einheiten des Kernmagnetons $\gamma = \mu_n/\mu_N = -1,913$ beträgt ($\mu_N = 5,051 \cdot 10^{-24} \text{ Oe cm}^3$), tritt in magnetischen Substanzen ein zweiter Streumechanismus auf, der durch die Wechselwirkung mit den momenttragenden Elektronenhüllen zustandekommt.

Die Berechnung der Streuamplitude führt hier anstelle der Kernstreuendichte $b\delta(r)$ auf einen vektoriellen Ausdruck /18/

$$-\frac{\gamma r_0}{2\mu_B} \vec{m}_\perp(r) = \frac{\gamma r_0}{2\mu_B} \hat{k} \times (\vec{m}(r) \times \hat{k}), \quad (2.3)$$

der im wesentlichen aus der Projektion $\vec{m}_\perp(r)$ der lokalen Magnetisierungsdichte $\vec{m}(r)$ auf die zum Streuvektor $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ normale, durch den Einheitsvektor $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$ beschriebene Ebene besteht. Die vektorielle Dichte (2.3) geht bei unpolarisierten Neutronen, für die eine Mittelung über eine Gleichverteilung von Spineinstellungen vor der Streuung auszuführen ist, anstelle von $b\delta(r)$ unter Bildung eines Skalarproduktes quadratisch in den Streuquerschnitt ein.

Für den konstanten Vorfaktor in (2.3), in dem r_0 den "klassischen Elektronenradius" bezeichnet, ergibt sich der Wert

$$\frac{\gamma r_0}{2\mu_B} = 0,2695 \cdot 10^{-12} \text{ cm}/\mu_B, \quad (2.4)$$

so daß die magnetische Streuung an Atomen mit Momenten der Größenordnung $1\mu_B$ (Bohrsches Magneton = $9,273 \cdot 10^{-21} \text{ Oe cm}^3$) von der Stärke der Kernstreuung ist. Die magnetische Streuung verschwindet, wenn die Magnetisierung in Richtung des Streuvektors liegt; die Richtungsabhängigkeit erlaubt, neben der Größe der Momente auch ihre Orientierung und aus dem Interferenzverhalten auch magnetische Strukturen zu bestimmen. Diese Möglichkeit zeichnet die Neutronenstreuung vor allen anderen Meßverfahren aus und begründet eines ihrer Hauptanwendungsgebiete.

Die Magnetisierungsdichte im Streuobjekt setzt sich grundsätzlich aus einem Spin- und einem Bahnmomentbeitrag der Elektronen zusammen:

$\vec{m} = \vec{m}_S + \vec{m}_L$. Bei den 3d-Übergangsmetallen unterliegen die momenttragenden 3d-Orbitale aber dem Bindungseinfluß der umgebenden Atome, wobei durch die ihnen aufgezwungene Symmetrie der Bahnmomentanteil weitgehend unterdrückt wird ("quenching") /20/. So findet sich auch in magnetischen Fe-Verbindungen ein Bahnmoment allenfalls als ein kleiner Zusatzbeitrag, der auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen ist und kaum 10 % des Gesamtmomentes übersteigt, so daß sich das gyromagnetische Verhältnis (Landé-Faktor) nicht sehr von $g = 2$, dem Wert für reinen Spin-Magnetismus, unterscheidet.

Mit steigender Temperatur ist in magnetisch geordneten Systemen infolge der thermischen Anregung eine Abnahme der mittleren magnetischen Momente zu beobachten, die sich in den durch die magnetische Ordnung bestimmten

Interferenzbeiträgen entsprechend äußert, während die zunehmenden Fluktuationen, die außerhalb der Nähe des Phasenüberganges durch verhältnismäßig kurze Korrelationslängen gekennzeichnet sind, zu einem weiteren, mehr oder weniger diffusen und mit Energieänderungen verbundenen Streubeitrag Anlaß geben. Im Grenzfall des ideal paramagnetischen, völlig unkorrelierten Zustands verbleibt schließlich nur ein inkohärenter magnetischer Streubeitrag.

Die Neutronenstreuung hat sich heute zu einem routinemäßig eingesetzten Meßverfahren entwickelt. Durch die verhältnismäßig schwache Wechselwirkung der Neutronen mit der untersuchten Materie ist eine genaue theoretische Beschreibung des Streuprozesses möglich, die ihrerseits eine präzise Bestimmung ungestörter Probeneigenschaften erlaubt; es können jedoch wegen der begrenzten Intensität der verfügbaren Neutronenquellen Einschränkungen seitens der Meßdauer und -statistik auftreten. Auch schon bei der Untersuchung unmagnetischer Substanzen ergeben sich gegenüber der Röntgenstreuung zusätzliche experimentelle Möglichkeiten durch die Isotopenabhängigkeit der Kernstreulängen. Nicht zuletzt liegen die Energien thermischer Neutronen im Energiebereich der elastischen und magnetischen Festkörperanregungen, so daß ein Energieaustausch leicht beobachtbar ist; die Vermessung von Phononen- und Magnonenspektren stellt daher ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet der Neutronenstreuung dar.

2.1.2 Beugung am kristallinen Festkörper

Für die Aufklärung der statischen Struktur fester Materie anhand von Streuexperimenten ist hauptsächlich die unter Energieerhaltung erfolgende Streuung von Bedeutung, bei der keine Anregungszustände des Festkörpers beteiligt sind. Die Interferenzamplitude bei dieser elastischen Streuung ist allein durch den zeitlichen Mittelwert $\langle \bar{\rho}(\mathbf{r}) \rangle$ der kohärenten Streudichte bestimmt, dessen Bildung unter anderem eine Verschmierung (Faltung) der momentanen Dichte mit der durch thermische Schwingungen bewirkten Ortsverteilung mit sich bringt.

Die Struktur periodisch kristalliner Festkörper läßt sich durch Angabe dreier Translationsvektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ kennzeichnen, die eine Einheitszelle mit dem Volumen $V_0 = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ festlegen, aus der sich dann durch Verschiebung der gesamte Kristall erzeugen läßt. Unter Annahme einer unbegrenzten Kristallausdehnung und Vernachlässigung der Schwächung des einfallenden Strahles (Bornsche Näherung) erhält man einen elastischen differentiellen Streuquerschnitt /17,19/ von

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |\langle \bar{\rho}(\mathbf{r}) \rangle e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3r|^2 = N \frac{(2\pi)^3}{V_0} \sum_{\vec{G}} |F(\vec{G})|^2 \delta(\vec{G} - \vec{k}), \quad (2.5)$$

worin N die Anzahl der beteiligten Einheitszellen bezeichnet und

$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ mit ganzzahligen h, k, l das durch

$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_0} (\vec{b} \times \vec{c})$, $\vec{b}^* = \frac{2\pi}{V_0} (\vec{c} \times \vec{a})$, $\vec{c}^* = \frac{2\pi}{V_0} (\vec{a} \times \vec{b})$ aufgespannte reziproke Gitter durchläuft.

Nach (2.5) tritt konstruktive Interferenz nur auf, wenn der Streuvektor mit einem reziproken Gittervektor $\vec{G}$ zusammenfällt; daneben unterliegt die gestreute Strahlung mit der Energieerhaltung auch der Bedingung

$|\vec{k}'| = |\vec{k}|$. Die Streuung ist daher nur in diskreten Richtungen und nur bei geeigneter Kristallorientierung zu beobachten, und diese Reflexe lassen sich mit den ganzzahligen Komponenten h, k, l von $\vec{G}$ indizieren (Miller-Indizes). Der Vorgang läßt sich als Reflexion an Netzebenen des Kristalls auffassen, die nur auftritt, wenn zwischen dem Glanzwinkel θ und dem Netzebenenabstand d die Bragg-Beziehung [17,20/

$$\frac{|\vec{G}|}{2\pi} = \frac{n}{d} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \quad (2.6)$$

erfüllt ist, wobei n für einen gemeinsamen Faktor in h, k, l steht. Der Streuwinkel zwischen Reflex $\vec{k}'$ und einfallendem Strahl $\vec{k}$ beträgt 2θ .

Wenn man in (2.5) die Annahme eines unbegrenzten Kristalls fallenläßt, so erhält man anstelle der δ -Funktionen Reflexprofile mit einer endlichen, etwa der reziproken Kristallausdehnung entsprechenden Breite.

Die Intensitäten der Bragg-Reflexe (2.5), $I(h,k,l) \propto |F(h,k,l)|^2$ werden von den als Strukturfaktor bezeichneten Fourierkoeffizienten $F(\vec{G})$ der gemittelten Streudichte $\langle \bar{\rho}(\vec{r}) \rangle$ bestimmt. Mit dem Ansatz harmonischer Gitterschwingungen ergeben sich für den Kernanteil der Streudichte gaußsche Verteilungen um die Gleichgewichtslagen $\vec{r}_j$ der Atome, die mit den jeweiligen kohärenten Streulängen $\bar{b}_j$ zu wichten sind. Die Verteilungen lassen sich meist als näherungsweise isotrop annehmen, und man erhält dann für den Kernstrukturfaktor

$$F_N(\vec{G}) = \int_{V_0} \langle \bar{\rho}(\vec{r}) \rangle e^{i\vec{G}\vec{r}} d^3r = \sum_j \bar{b}_j e^{-B_j |\vec{G}|^2} e^{i\vec{G}\vec{r}_j}, \quad (2.7)$$

wobei über alle Atome einer Zelle zu summieren ist. Die Gitterschwingun-

gen äußern sich hier in dem ersten, als Debye-Waller-Faktor (Temperaturfaktor) bezeichneten Exponentialterm, der einen Intensitätsverlust insbesondere der Reflexe mit hohen Streuwinkeln beschreibt. Der Verlust ist mit dem Auftreten diffuser inelastischer Streuung verbunden; bei Raumtemperatur liegt er gewöhnlich im Bereich bis 20 %.

Die magnetische Streudichte (2.3) führt wegen ihrer Vektoreigenschaft auf einen vektoriellen Strukturfaktor, und der magnetische Anteil des Reflexintensitäten bestimmt sich nach

$$\begin{aligned} I_M(h,k,l) &\propto |\vec{F}_{M\perp}(h,k,l)|^2 = |\hat{G} \times (\vec{F}_M(\vec{G}) \times \hat{G})|^2 \\ &= |\vec{F}_M(\vec{G})|^2 - |\vec{F}_M(\vec{G}) \cdot \hat{G}|^2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

mit $\hat{G} = \vec{G}/|\vec{G}|$. Es ist meist sinnvoll, die Magnetisierungsdichte nach Beiträgen der einzelnen magnetischen Atome aufzuteilen,

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \vec{\mu}_j, \quad (2.9)$$

denen dabei die lokalen Momente $\vec{\mu}_j$ zugeordnet werden. Damit erhält man den magnetischen Strukturfaktor

$$\begin{aligned} \vec{F}_M(\vec{G}) &= -\frac{\gamma r_0}{2\mu_B} \int_V \langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle e^{i\vec{G}\vec{r}} d^3r \\ &= -\frac{\gamma r_0}{2\mu_B} \sum_j f_j(\vec{G}) \vec{\mu}_j e^{-B_j |\vec{G}|^2} e^{i\vec{G}\vec{r}_j}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei über die magnetischen Atome einer Zelle zu summieren ist.

Wie auch bei der Röntgenbeugung treten in (2.10) neben dem Debye-Waller-Faktor zusätzlich die Fouriertransformierten der beteiligten atomaren Elektronendichten als atomare Formfaktoren

$$f_j(\vec{G}) = \int \rho_j(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} d^3r \quad (2.11)$$

auf, die nach (2.9) der Normierung $f_j(0) = 1$ unterliegen. Die $f_j(\vec{G})$ geben zu einer temperaturunabhängigen weiteren Absenkung der höheren Reflexe Anlaß, die stärker ausfällt als im Fall der Röntgenbeugung, wo auch die unmagnetischen, stärker konzentrierten inneren Schalen beteiligt sind. Starke magnetische Reflexbeiträge sind daher, im Unterschied zur Kernstreuung, vor allem für kleine Streuwinkel zu erwarten.

Bei der Auswertung gemessener Intensitäten ist es oft nötig, tabellierte Werte der magnetischen Formfaktoren heranzuziehen. Für die 3d-Übergangsmetalle sind solche, aus Hartree-Fock-Rechnungen für freie Atome erhaltene Werte von Watson und Freeman /21/ für verschiedene Ionisierungsstufen und einschließlich nicht-sphärischer Anteile angegeben worden. Bei Fe liegt eine kugelsymmetrische Konfiguration für die halbgefüllte 3d-Schale ($3d^5$) von Fe^{3+} vor.

Wenn die translatorische Einheitszelle eines Kristalls mehrere Atome enthält, so kann es - abhängig von der Symmetrie ihrer Anordnung - zusätzliche Translationen geben, die, oft mit einer Inversion oder Rotation verbunden, den Kristall ebenfalls auf sich abbilden; diese Symmetrieoperationen werden durch die Klassifikation in 230 Raumgruppen erfaßt /5/ ("International Tables of Crystallography"). Mit der Vereinbarung, daß magnetische Momente von den Punktoperationen nicht berührt werden, zeigen die dabei aufeinander abgebildeten äquivalenten Atome ein völlig identisches Streuverhalten ($b, f, \vec{\mu}, B$), und die Phasenfaktoren in (2.7, 2.10),

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} = e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (2.12)$$

führen für gewisse Indexkombinationen durch destruktive Interferenz zu einer systematischen Auslöschung von Reflexen. (Die Atomlagen x_j, y_j, z_j

in (2.12) sind auf die Zellkoordinaten $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ bezogen einzusetzen.)

Eine Sonderstellung unter den zusätzlichen Symmetrieeoperationen nehmen die reinen Translationen ein, die sich durch die schon bei einfachen Bravaisgittern übliche Wahl von innenzentrierten (I) und einseitig (A, B, C) oder allseitig (F) flächenzentrierten Aufstellungen anstelle der jeweiligen primitiven Zellen ergeben; bekannterweise erhält man hierbei Auslöschungen für alle ungeraden $h+k+l$ (I), $k+l$ (A), $h+l$ (B), $h+k$ (C) und alle gemischt gerad-ungeradzahligen h , k , l (F). Ähnliche Bedingungen gelten für die durch Schraubenachsen (2_1 , 4_1 , 4_2 , 4_3 u.a.) und Gleitspiegelebenen (a , b , c , n , d) bewirkten Auflöschungen, die hier nicht im einzelnen widergegeben seien /5/. Diese Achsen und Ebenen, wie auch die genannten üblichen Zentrierungen, sind direkt aus der Hermann-Mauguin-Bezeichnung der betreffenden Raumgruppe ersichtlich, während die Schönflies-Notation die Punktsymmetrie (Kristallklasse) in den Vordergrund stellt.

Oft findet man in einer Kristallstruktur eine Besetzung jener Atomlagen, die durch eine oder mehrere der Symmetrieeoperationen auf sich selber abgebildet werden; die Reflexbeiträge einer Gruppe äquivalenter solcher Atome kann gegenüber dem übrigen Kristall zusätzliche Auslöschungen aufweisen. Für die verschiedenen ausgezeichneten Atomlagen einer Raumgruppe ist eine alphabetische, mit den höhersymmetrischen Lagen beginnende Kennzeichnung üblich, der die Multiplizität der Lage vorangestellt wird; naturgemäß ergeben sich niedrigere Multiplizitäten für die höhersymmetrischen Lagen (z.B. $2a$, $2b$, $4c$, ... $32o$ für $I4/mmm$ /5/).

Grundsätzlich lassen sich zur Beschreibung der Translationssymmetrie eines Kristalls beliebig viele verschiedene Einheitszellen angeben, und es ist zur Betonung einer bestimmten Symmetrieeigenschaft mitunter ange-

bracht, eine von der Standardwahl in /5/ abweichende Aufstellung zugrunde zu legen. Dabei ist zu beachten, daß sich mit dem Zellenwechsel die Reflexindizierung und im allgemeinen auch die Auslöschungsbedingungen ändern.

Eine Änderung der Translationssymmetrie kann sich ergeben, wenn sich in Mischkristallen oder magnetischen Systemen ein geordneter Zustand (Überstruktur) einstellt; es ist aber möglich, überstrukturbedingte Zusatzreflexe, anstatt sie durch eine erweiterte Einheitszelle zu erfassen, unter Beibehaltung der alten Zelle mit gebrochenen Indizes zu beschreiben (bei einer inkommensurablen Überstruktur bleibt keine andere Möglichkeit). Keine neuen Braggreflexe treten bei lediglich ein- oder zweidimensionaler Ordnung auf; stattdessen findet man einen kontinuierlichen Streubeitrag für die komplementären niedrigdimensionalen Streuvektorbereiche.

Ein völlig ungeordnet besetzter Mischkristall (oder auch ein nur teilbesetzter Kristall) läßt sich zunächst wie ein Isotopengemisch mit einer entsprechend den Besetzungsfaktoren gemittelten Streulänge behandeln, wobei zusätzlich wieder inkohärente Streuung auftritt. Jedoch bringt eine ungeordnete Atom- oder Leerstellenverteilung meist merkliche statische Abweichungen von den idealen Atomlagen mit sich, die sich ähnlich wie ein Temperaturfaktor auf die Reflexintensitäten auswirken.

2.1.3 Pulverdiffraktometrie und Strukturanalyse

Die begrenzte Intensität der Reaktor-Neutronenquellen macht eine gute Strahlausnutzung durch große Proben ($\sim \text{cm}^3$) erforderlich, um erträgliche Meßzeiten bei guter Statistik zu erhalten. (Eine räumliche Fokussierung bietet keinen Ausweg, da sie zwangsweise zu einer Verbreiterung des Impulsspektrums führt /18/.) Da einkristalline Proben in der benötigten Größe nur selten verfügbar sind, werden die meisten Untersuchungen an Pulverproben in einer sogenannten Zwei-Achsen-Anordnung vorgenommen: Aus dem thermischen Primärspektrum wird durch Bragg-Reflexion in einem Monochromatorkristall (z.B. Ni oder Ge) ein schmales λ -Intervall ausgefiltert (1. Achse), der reflektierte Strahl in der Pulverprobe gebeugt (2. Achse), und die Debye-Scherrer-Beugungskegel schließlich mit einem eindimensional beweglichen oder - wie heute oft üblich - festen aber ortsauflösenden Detektor registriert. Die Winkelauflösung wird durch Kollimation im Strahlengang bestimmt, man erhält dabei gewöhnlich in guter Näherung gaußförmige Reflexe mit 2θ -Breiten um $0,5^\circ$. Mit einem über einen weiten Winkelbereich ortsauflösenden Detektor wird eine wesentlich bessere Strahlausnutzung erreicht, jedoch kann hier die Hintergrundstrahlung nicht mehr einfach durch Kollimation ausgeblendet werden und sich als instrumenteller Untergrund äußern.

Da die Detektion in der Zwei-Achsen-Anordnung ohne Unterscheidung der Neutronenenergie erfolgt, tragen im Beugungsdiagramm auch inelastische Streubeiträge neben inkohärenter und diffuser Streuung als Untergrund bei, den es zunächst von den schärferen Bragg-Reflexen zu separieren gilt. Die Intensitäten der Bragg-Reflexe ihrerseits sind systematisch durch die Geometrie der Streuanordnung beeinflusst; sie enthalten in dem meist vorliegenden Fall einer gleichmäßig ausgeleuchteten zylindrischen

Probe einen Lorentzfaktor $(\sin \theta \sin 2\theta)^{-1}$ und für die bei ausgeprägt länglichen oder abgeflachten Kristalliten anzutreffenden anisotropen Pulverschüttungen einen weiteren, bei kleinen Abweichungen von der isotropen Verteilung näherungsweise durch $e^{-p\alpha^2}$ gegebenen Korrekturfaktor, in dem p einen freien Parameter und α den Winkel zwischen Streuvektor $\vec{\kappa} = \vec{G}$ und einer festen Vorzugsrichtung bezeichnet /22/.

Unter Umständen sind vom Beugungsdiagramm Reflexe auszuschließen, die auf eine vom Monochromator ebenfalls durchgelassene Strahlung der halben Wellenlänge zurückzuführen sind.

Bei der beschriebenen einfachen Diffraktometeranordnung liegt vor dem Streuobjekt ein unpolarisierter Neutronenstrahl mit einer Gleichverteilung von Spineinstellungen vor; dies hat eine Unterdrückung von Interferenztermen aus Kern- und magnetischer Streuung zur Folge /18,19/, und die Reflexintensitäten setzen sich einfach additiv nach

$$I = I_N + I_M = |F_N|^2 + |\vec{F}_M|^2 \quad (2.13)$$

zusammen. Demgegenüber ermöglicht die Verwendung polarisierter Neutronen in Verbindung mit einer Polarisationsanalyse der gestreuten Strahlung eine Trennung der Beiträge in (2.13) und gestattet auch eine Unterscheidung kohärenter und inkohärenter Kernstreuanteile /17,18,19/.

Die Auswertung eines Pulverbeugungsdiagramms geht in der Regel folgendermaßen vor sich: Zunächst ist eine Indizierung der auftretenden Reflexe vorzunehmen, wodurch eine translatorische Einheitszelle $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ festgelegt wird. In einer mit den beobachteten systematischen Auslöschungen verträglichen Raumgruppe wird eine Modellbesetzung mit Atomen $(\vec{r}_j)$ und gegebenenfalls auch magnetischen Momenten $(\vec{\mu}_j)$ aufgestellt, und die theore-

tischen Reflexintensitäten aus (2.7) und (2.10) werden mit den experimentellen Intensitäten verglichen. Wenn eine ungefähre Übereinstimmung gefunden ist, werden die Parameter schließlich systematisch optimiert (Verfeinerung) /22/.

Das beschriebene Verfahren ist wegen der riesigen Anzahl verschiedener Möglichkeiten - bei der Indizierung wie bei der Zellbesetzung - allerdings nur in seltenen Fällen ohne Vorwissen durchführbar, und meist wird von bekannten Zelldaten und Atomlagen aus Einkristall-Röntgenuntersuchungen ausgegangen und beispielsweise die Einschränkung auf eine kollineare magnetische Struktur gemacht. Das Ziel der Pulver-Neutronenbeugung besteht dann in einer Überprüfung oder Verfeinerung der Röntgen-Lageparameter oder auch in der Bestimmung einer noch unbekannten magnetischen Struktur.

Die Tatsache, daß im Pulverbeugungsdiagramm alle Reflexe mit identischem $|\vec{G}|$ zusammenfallen (2.6), hat bei hochsymmetrischen magnetischen Konfigurationen eine eingeschränkte Bestimmbarkeit der magnetischen Orientierung zur Folge /23/. So ist die Summenintensität der zusammenfallenden Reflexe bei uniaxialer (tetragonaler, hexagonaler oder trigonaler) Symmetrie nur von dem Winkel zur ausgezeichneten Achse abhängig und bei kubischer Symmetrie sogar völlig richtungsunabhängig. Allerdings ist hier die Konfigurationssymmetrie des magnetischen Teilgitters ausschlaggebend, die von der Symmetrie des unmagnetischen Kristalls verschieden sein kann /23/.

Es ist in diesem Zusammenhang auch zu beachten, daß sich die magnetische Summenintensität wegen der unterschiedlichen Teilbeiträge im allgemeinen nicht, wie im Fall der Kernstreuintensität, einfach durch einen Multiplikationsfaktor beschreiben läßt.

2.1.4 Meßapparatur und Datenauswertung

Für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden bei Zimmertemperatur und tiefen Temperaturen (16 K) Pulver-Neutronenbeugungsdiagramme auf dem Zwei-Achsen-Diffraktometer SV7 am FRJ-2-Forschungsreaktor der Kernforschungsanlage Jülich mit einem ortsauflösenden Detektor (^6Li -Glasszintillator) aufgenommen /24/.¹ Die verwendete Wellenlänge der Neutronen betrug $1,433(2) \text{ \AA}$,² und die Aufnahmezeiten beliefen sich auf typisch 12 Stunden für ein Diagramm.

Die erhaltenen Diagramme, die teilweise auch Gruppen unaufgelöster Reflexe aufweisen, wurden mit Hilfe des bekannten Rietveld-Verfahrens /22/ ausgewertet, bei dem eine direkte Anpassung überlagerter Reflexprofile erfolgt, ohne daß eine vorausgehende Trennung der Reflexe erforderlich ist. Dazu wurde der Untergrund von Hand festgelegt (und später optimiert), und dann die Verfeinerung mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, den vorgegebenen Besetzungszahlen und unter Einbeziehung einer Korrektur für eine mögliche Vorzugsorientierung der Kristallite durchgeführt.

Die Güte der letztlich erreichten Anpassung wird - wie allgemein üblich - durch den sogenannten R-Wert gekennzeichnet. Für diesen wird hier /22/

$$R = 100 \sum_i [S_i^2(\text{obs}) - \frac{1}{C} S_i^2(\text{calc})] / \sum_i S_i^2(\text{obs}) \quad (2.14)$$

¹Die Messungen wurden durch Herrn Dr. W. Schäfer und seine Mitarbeiter vom mineralogischen Institut der Universität Bonn (Außenstelle KFA Jülich) betreut.

²Die in Klammern beigefügten Ziffern geben eine Unsicherheit in der letzten Stelle an.

benutzt; dabei ist $1/c$ ein gemeinsamer Skalierungsfaktor, $S_i^2(\text{obs})$ sind die nachträglich in geeigneter Weise separierten beobachteten und $S_i^2(\text{calc})$ die berechneten Reflexintensitäten, und die Summation schließt alle Reflexe ein, die zum Diagramm beitragen.

2.2 Mössbauerspektroskopie

Als einschlägige Literatur sind hier /25,26,27,28/ zu erwähnen.

2.2.1 Der Mössbauereffekt

Der Mössbauerspektroskopie liegt der von R.L. Mössbauer entdeckte Effekt zugrunde /29/, daß für in einem Festkörper eingebaute Atomkerne die Emission und Absorption von γ -Quanten unter Umständen ohne einen Energieverlust durch Rückstoß erfolgt und auch keiner Linienverbreiterung durch die thermische Bewegung unterliegt. Der Effekt erklärt sich daraus, daß bei hinreichend niedrigen Werten der für freie Kerne zu erwartenden Rückstoßenergien ein hoher Prozentsatz der Übergänge ohne Beteiligung von Gitteranregungen erfolgt (Null-Phononen-Linie), und nur mit entsprechend geringer Häufigkeit Mehr-Phononen-Prozesse auftreten. Der Anteil der Null-Phononen-Übergänge nimmt mit steigender Temperatur ab; er wird durch einen dem Debye-Waller-Faktor bei der Neutronenstreuung ähnlichen Lamb-Mössbauer-Faktor beschrieben.

Die von thermischen und rückstoßbedingten Energieverschiebungen freien Kernübergänge im Festkörper ermöglichen Experimente zur Resonanzabsorption (Resonanzfluoreszenz), in denen sich direkt die natürliche Linien-

breite von Kernübergängen beobachten läßt. Allerdings stellt die Forderung nach einer kleinen Rückstoßenergie und somit einem angeregten Zustands niedriger Energie in der Praxis eine starke Einschränkung dar, so daß nur wenige Isotope verbleiben, unter denen ^{57}Fe das bei weitem geeignetste ist. Neben der natürlichen Isotopenhäufigkeit, die hier sogar nur 2,2 % beträgt, spielen bei der Eignung der resonante Absorptionsquerschnitt und die Existenz eines nicht zu kurzlebigen Mutternuklids eine Rolle, bei dessen Zerfall der angeregte Zustand des Mössbauerisotops bevölkert wird; für ^{57}Fe bietet sich hier ^{57}Co mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 270 \text{ d}$ an, das auch meist verwendet wird.

Kenndaten des Mössbauerisotops ^{57}Fe sind in Tab. 2.2 angegeben; der Kernübergang ist hier ein nahezu reiner magnetischer Dipolübergang (M1). In

	Grundzustand	1. Anregungszustand	
Spinquantenzahl und Parität	$\frac{1}{2}^-$	$\frac{3}{2}^-$	
Energie	0	14,4	keV
magnetisches Moment	+ 0,09042	- 0,1550	μ_N
Quadrupolmoment	0	+ 0,19	10^{-24} cm^2
mittlere Lebensdauer	∞	1,43	10^{-7} s

Tab. 2.2: Kenndaten des Mössbauerkernes ^{57}Fe /30/.

Das magnetische Moment ist in Einheiten des Kernmagnetons, $\mu_N = 5,051 \cdot 10^{-24} \text{ Oe cm}^3$, angegeben.

einem Experiment bestehend aus Kernemission und nachfolgender resonanter Absorption ist eine lorentzförmige Absorptionslinie mit einer Halbwertsbreite von $9,1 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$ zu erwarten, dem zweifachen des aus der Lebensdauer des angeregten Kernzustandes berechneten Wertes $\Gamma = \hbar/\tau$. Es findet aber

eine Linienverbreiterung statt, wenn sich die Absorption im realen Absorber über eine endliche Wegstrecke verteilt /31/. Für ^{57}Fe in metallischem Eisen beträgt der Anteil der Null-Phononen-Prozesse bei tiefen Temperaturen 91 %.

Obwohl in der Null-Phononen-Linie keine thermische Verbreiterung durch den gewöhnlichen Dopplereffekt auftritt, spielt doch die relativistische Korrektur in der Form des quadratischen Dopplereffektes /26,28/,

$$\Delta E = \hbar\omega_0 \frac{v}{c} - \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(\frac{v}{c}\right)^2 + \dots, \quad (2.15)$$

eine Rolle. So ergibt sich mit einem typischen Wert für die thermischen Geschwindigkeiten, $v/c = 10^{-6}$, für ^{57}Fe eine Energieverminderung $\Delta E = 7 \cdot 10^{-9}$ eV von der Größenordnung der Resonanzbreite. Da die Lebensdauer des angeregten Zustandes die typische Dauer thermischer Schwingungen bei weitem übersteigt, ist hier nur der Mittelwert $\langle v^2 \rangle$ von Bedeutung, und im Resonanzexperiment wird eine Linienverschiebung zu beobachten sein, wenn Quelle und Absorber eine Temperaturdifferenz aufweisen, oder wenn sie verschiedener chemischer Natur sind. Weil sie ihre Ursache in der Temperaturbewegung hat, wird sie mitunter auch als Temperaturverschiebung bezeichnet.

Bei der Anwendung des Mössbauereffektes in der Festkörperphysik stehen die durch die Hyperfeinwechselwirkungen mit den Elektronen hervorgerufenen Verschiebungen und Aufspaltungen der Kernenergieniveaus im Mittelpunkt des Interesses. Diese lassen sich abtasten, indem die Energie der γ -Quanten unter Ausnutzung des linearen Dopplereffektes durch eine Relativbewegung von Quelle und Absorber moduliert wird. Bei der Spektroskopie an ^{57}Fe ergibt eine Geschwindigkeitsdifferenz von 1 mm/s einen Energieunterschied von $4,8 \cdot 10^{-8}$ eV, und die typischen Hyperfeinenergien entspre-

chen Geschwindigkeiten der Größenordnung 0,1 - 10 mm/s; die Energien lassen sich also gut gegen die natürliche Resonanzbreite von $\sim 0,2$ mm/s auflösen, und die nötigen Dopplergeschwindigkeiten lassen sich experimentell einfach handhaben. Das zu untersuchende Material wird dabei nahezu ausschließlich als Absorber eingesetzt, da für diesen keine besondere Präparation mit aktiven Isotopen erforderlich ist.

Die Bestimmung der inneren Felder einer Festkörperprobe mit Hilfe des Mössbauereffektes erlaubt vielfältige Rückschlüsse auf die nähere elektronische Umgebung der Mössbaueratome, auf die chemischen Bindungsverhältnisse und magnetische Momente. Mit ihrer Empfindlichkeit für lokale Größen stellt die Mössbauerspektroskopie ein Gegenstück zu der Neutronenstreuung dar, welche vornehmlich über die mit langreichweitiger Ordnung verbundenen Größen Auskunft gibt. Die große Bedeutung der Spektroskopie an ^{57}Fe , dessen Verwendung die aller anderen möglichen Isotope bei weitem übersteigt, beruht darauf, daß hier die Existenz eines energetisch günstigen und ausreichend langlebigen Kernzustandes (eines "Isomers") mit einer weiten Verbreitung des Elementes Fe als Bestandteil technisch bedeutsamer Materialien zusammentrifft.

2.2.2 Die einzelnen Hyperfeinwechselwirkungen

In der ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie sind unter den Hyperfeinwechselwirkungen die Energieverschiebung durch den elektrischen Monopolterm und die Aufspaltungen durch den magnetischen Dipol- und den elektrischen Quadrupolterm von Bedeutung, während der Einfluß höherer Terme unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Da jeder der Effekte im allgemeinen den Grundzustand wie den angeregten Zustand der Kerne sowohl in der Quelle als auch im Absorber betrifft, ist die Kenntnis der Verhältnisse in der Quelle bei der Analyse derer im Absorber vorauszusetzen; man wählt daher meist Quellmaterialien, in denen keine magnetischen Felder oder Quadrupolfelder anliegen und die damit nur eine einzelne Emissionslinie aufweisen.

Im einzelnen stellen sich die Hyperfeinwechselwirkungen wie folgt dar.

Isomerieverschiebung

Der Monopolterm der Hyperfeinwechselwirkung kommt durch die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(0)|^2$ der atomaren s-Elektronen innerhalb des Kernes zustande, die aufgrund der mit der Anregung verbundenen Volumenänderung des Kernes zu einer Verschiebung der Mössbauerabsorption um /25,28/

$$\delta E = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} |\psi(0)|^2 \quad (2.16)$$

führt (Abb. 2.1a); sie wird üblicherweise als Isomerieverschiebung (oder chemische Verschiebung) bezeichnet. Da der ^{57}Fe -Kern bei der Anregung eine Kontraktion erfährt ($\delta R/R \approx -1,8 \cdot 10^{-3}$ /27//), hat eine erhöhte Elek-

tronendichte hier eine erniedrigte Absorptionsenergie zur Folge. Eine entsprechende Verschiebung tritt grundsätzlich auch in der Mössbauerquelle auf, so daß bei der Angabe von Meßwerten die Spezifikation der Quelle als Bezugspunkt der Isomerieverschiebung unerläßlich ist. Die Werte für verschiedene Quellen lassen sich anhand von Tabellen für die gegenseitigen Verschiebungen gängiger Quellenmaterialien ineinander umrechnen /32/.

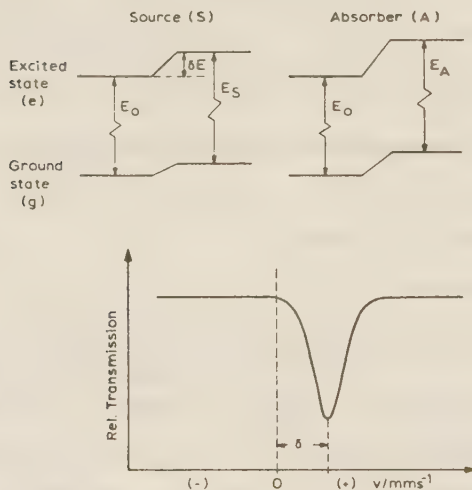


Abb. 2.1a: Unterschiedliche Monopolwechselwirkungen in Mössbauerquelle und -absorber führen zu der sogenannten Isomerieverschiebung δ der Resonanzlinie; nach /28/.

Ihrer Natur nach vermag die Isomerieverschiebung in erster Linie über den Ladungs- und Bindungszustand (die Valenz) des Mössbaueratoms Auskunft zu geben; so ist bei Fe eine Unterscheidung zwischen ionischem Fe^{2+} und Fe^{3+} einerseits und zwischen ionischer und kovalenter Bindung andererseits von

Interesse. Erfahrungsgemäß findet man Isomerieverschiebungen in den ungefähren Bereichen von /28/

- 0,8 - 1,5 mm/s für ionisch gebundenes Fe^{2+} ($3d^6$),
- 0,1 - 0,5 mm/s für ionisch gebundenes Fe^{3+} ($3d^5$) und
- 0,2 - 0,4 mm/s für kovalent gebundenes Fe

gegenüber metallischem Eisen bei Raumtemperatur als Quellenmaterial. (Wie allgemein üblich sind hier Geschwindigkeiten der Quelle in Richtung des Absorbers als positiv genommen.) Eine Unterscheidung der verschiedenen Bindungszustände ist also nur teilweise möglich. Berechnungen atomarer Elektronenkonfigurationen zeigen, daß die verantwortlichen unterschiedlichen s-Elektronendichten am Kernort zum einen indirekt durch eine von den 3d-Elektronen bewirkte Schirmung der Rumpfschalen (1s - 3s) und zum anderen als direkter Beitrag von 4s-Valenzelektronen zustande kommen. Experimentell ist oft eine leichte Abnahme mit steigender Temperatur zu beobachten ($\sim 0,1$ mm/s), die hauptsächlich der unvermeidlichen Überlagerung mit dem quadratischen Dopplereffekt zuzuschreiben ist.

Quadrupolaufspaltung

Der Quadrupolterm ergibt sich als Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit einem durch die umgebende Ladungsverteilung am Kernort erzeugten elektrischen Feldgradienten

$$V_{jk} = - \frac{\partial}{\partial x_j} E_k = \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} V. \quad (2.17)$$

Es bietet sich hier an, das Hauptachsensystem des V_{jk} -Tensors zugrunde zu legen, für das die Exdiagonalelemente mit $j \neq k$ verschwinden. Weiterhin ist es zulässig anzunehmen, daß keine Ladungen im Kernbereich beitragen und also die Poissonsgleichung $\Delta V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ erfüllt ist. Der Feldgradient läßt sich daher außer der Orientierung der Hauptachsen durch nur zwei weitere unabhängige Größen kennzeichnen; hierzu vereinbart man gewöhnlich

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

und benutzt neben V_{zz} den Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{mit} \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad (2.18)$$

der die Abweichung von zylindrischer Symmetrie beschreibt. Der elektrische Feldgradient verschwindet völlig, wenn die Umgebung kubische Symmetrie aufweist.

Die Quadrupolwechselwirkung schreibt sich nun als /25,28/

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2)] \quad (2.19)$$

mit den Kernspinoperatoren I_z und $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$. Das Kernquadrupolmoment Q und folglich die Wechselwirkung (2.19) sind jedoch nur für $I > 1/2$ von Null verschieden, so daß der Grundzustand des ^{57}Fe -Kernes keiner Beeinflussung unterliegt. Das angeregte Niveau erfährt hingegen eine Aufspaltung in zwei zweifach entartete Zustände ($m_I = \pm 1/2$ und $\pm 3/2$), die sich direkt in einer Aufspaltung der Mössbauerlinie um /25,28/

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} eQV_{zz} \quad (2.20)$$

wiederfindet (Abb. 2.1 b). Mit den Zahlenwerten aus Tab. 2.2 ergibt sich für die zugehörige Differenz in der Dopplergeschwindigkeit

$$\frac{v_Q}{\text{mm/s}} = 2,0 \cdot 10^{-18} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \frac{V_{zz}}{V/\text{cm}^2} \quad (2.21)$$

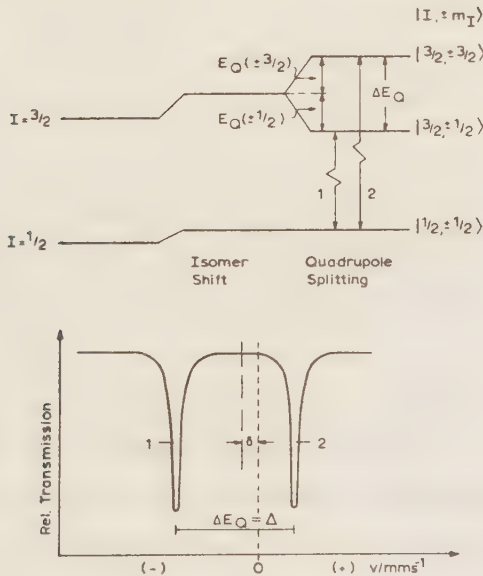


Abb. 2.1b: Eine elektrische Quadrupolwechselwirkung bewirkt eine Aufspaltung des angeregten ^{57}Fe -Zustandes, die sich in einer Aufspaltung ΔE_Q der Mössbauerlinie äußert; nach /28/.

Wegen der Anisotropie der M1-Strahlungsabsorption werden die beiden Teilintensitäten von der Orientierung des Feldgradienten zur γ -Ausbreitungs-

richtung abhängen und im allgemeinen voneinander verschieden sein; nach einer Mittelung für eine Gleichverteilung der Kristallrichtungen erhält man jedoch ein Intensitätsverhältnis von 1:1 /28/. Bei Pulverproben läßt sich somit aus einem symmetrischen Mössbauerdublett das Vorzeichen von V_{zz} nicht ersehen.

Es ist üblich und im allgemeinen auch zweckmäßig, den Beitrag der Valenzschale des Mössbaueratoms zum elektrischen Feldgradienten getrennt vom Beitrag der übrigen Umgebung zu betrachten, obwohl diese Trennung im Einzelfall Probleme aufwerfen kann. Der Beitrag eines Orbitals des Mössbaueratoms läßt sich als /28,33/

$$V_{jk} = \frac{2}{2I} |e| \langle r^{-3} \rangle \left[\frac{3}{2} (l_j l_k + l_k l_j) - l(l+1) \delta_{jk} \right] \quad (2.22)$$

in den Komponenten l_j des Bahndrehimpulsoperators ausdrücken, und die daraus für die einzelnen 3d-Valenzorbitale ($l=2$) von ^{57}Fe folgenden Werte sind in Tab. 2.3 angegeben. Experimentell werden für die $3d^6$ -Konfigura-

d-Orbital ($l=2$)		V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}
e_g	$3z^2 - r^2$ $ 0\rangle$	+ 2/7	+ 2/7	- 4/7
	$x^2 - y^2$ $1/\sqrt{2} (+2\rangle + -2\rangle)$	- 2/7	- 2/7	+ 4/7
t_{2g}	xz $-1/\sqrt{2} (+1\rangle - -1\rangle)$	- 2/7	+ 4/7	- 2/7
	yz $i/\sqrt{2} (+1\rangle + -1\rangle)$	+ 4/7	- 2/7	- 2/7
	xy $-i/\sqrt{2} (+2\rangle - -2\rangle)$	- 2/7	- 2/7	+ 4/7

Tab. 2.3: Beitrag einzelner atomarer d-Orbitale zum elektrischen Feldgradienten am Kernort.

Die Werte sind in Einheiten von $|e| \langle r^{-3} \rangle$ angegeben; nicht aufgeführte Exdiagonalelemente verschwinden.

tionen der Fe^{2+} -Ionen, die neben einer halbgefüllten sphärischen $3d^5$ -Schale nur ein einzelnes wirksames Orbital aufweisen, Doppleraufspaltungen von ungefähr 3 mm/s gefunden /33/. Der atomare Eigenbeitrag zum Feldgradienten kann eine Temperaturabhängigkeit zeigen, wenn eine thermische Anregung in unbesetzte Orbitale, etwa bei einer Separation unter 100 meV, merklich wird.

Der Feldgradientbeitrag der übrigen Umgebung läßt sich als Gittersumme berechnen, wenn man eine Aufteilung in kugelsymmetrische atomare Ladungen q_i vornimmt,

$$V_{jk} = \sum_i q_i \frac{3x_j x_k - r^2 \delta_{jk}}{r^5}, \quad (2.23)$$

doch ist eine solche Ladungszuordnung nur bei ausgeprägt ionischen Bindungsverhältnissen ohne weiteres möglich. Der Gitterfeldgradient bringt eine Polarisierung der Elektronenhülle des Mössbaueratoms mit sich, deren Auswirkung im Falle von ionisch gebundenem Fe durch einen multiplikativen Sternheimer-Faktor von $(1-\gamma) \approx +10$ erfaßt wird /28/. Auch mit dieser beträchtlichen Verstärkung bleiben die so hervorgerufenen ^{57}Fe -Mössbauer-aufspaltungen aber in der Regel unterhalb von 1 mm/s. Entsprechende Polarisierungseffekte in metallischen Systemen werden demgegenüber bisher anhand empirischer Korrelationen diskutiert /34/, ohne daß eine befriedigende theoretische Analyse vorliegt.

Magnetische Aufspaltung

Der Dipolterm der Hyperfeinwechselwirkung entsteht durch den Einfluß extern angelegter oder innerhalb von magnetischen Proben auftretender Felder auf das magnetische Moment des Mössbauerkernes; er hat die Form /25,28/

$$H_M = -g\mu_N H \cdot I_z \quad (2.24)$$

mit $g \cdot \mu_N = \mu/I$, wobei die z-Achse in Feldrichtung gewählt ist. Die Wechselwirkung (2.24) führt zu $(I+1)$ -fach aufgespaltenen, äquidistanten Zeeman-Multipletts $g\mu_N H \cdot m_I$ sowohl für den Grundzustand als auch für den angeregten Zustand des ^{57}Fe -Kernes. Unter der Auswahlregel $\Delta m_I \leq 1$ für M1-Strahlungsabsorption sind sechs der acht möglichen Übergänge erlaubt, die sich in einer zentrosymmetrisch zu einem Sextett aufgespaltenen Mössbauerlinie mit den Teilaufspaltungen $\Delta E_M^{3-4} = (g_{1/2} + g_{3/2})\mu_N H$, $\Delta E_M^{2-5} = (g_{1/2} - g_{3/2})\mu_N H$ und $\Delta E_M^{1-6} = (g_{1/2} - 3g_{3/2})\mu_N H$ äußern (Abb. 2.1c). Für die zu der äußeren Aufspaltung ΔE_M^{1-6} gehörige Differenz der Dopplergeschwindigkeit gilt (Tab. 2.2)

$$\frac{v}{\text{mm/s}} = 3,22 \cdot 10^{-2} \frac{H}{\text{kG}} \quad (2.25)$$

An magnetischem Fe-Metall wird bei Raumtemperatur eine solche durch innere Felder hervorgerufene Aufspaltung von 10,6 mm/s gemessen ($H = 330 \text{ kG}$).

Die Berechnung der Linienintensitäten ergibt für Pulverproben mit einer isotropen Verteilung der Magnetfeldrichtungen die Intensitätsverteilung 3:2:1:1:2:3 /28/; bei einem Absorber endlicher Dicke können aber Abweichungen von den idealen Verhältnissen in Form einer Angleichung der

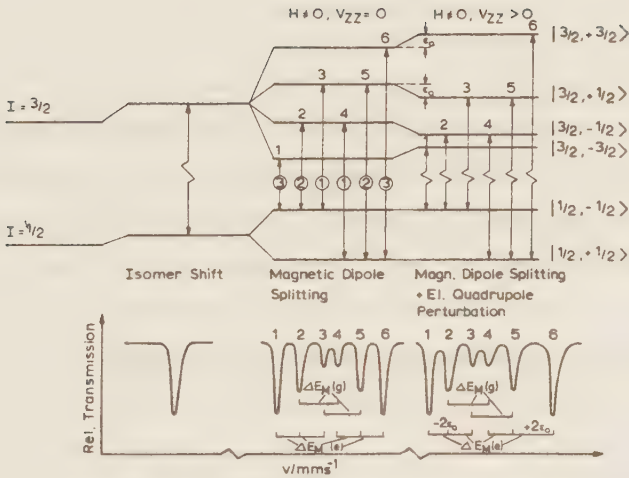


Abb. 2.1c: Eine magnetische Dipolwechselwirkung führt zu Aufspaltungen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes von ^{57}Fe , welche ein symmetrisches Sechs-Linien-Spektrum zur Folge haben. Die Überlagerung einer Quadrupolstörung erzeugt eine gegenläufige Verschiebung der inneren und äußeren Linien. Nach [28].

Intensitäten auftreten. Bei einer einheitlichen Feldorientierung parallel zur γ -Ausbreitungsrichtung verschwindet das in der Mitte gelegene Dublett (2-5).

Auch bei dem magnetischen Hyperfeinfeld lassen sich Eigenbeiträge der Mössbaueratome und Fremdbeiträge unterscheiden. Für das Eigenfeld der Elektronenhülle eines magnetischen Mössbaueratoms erhält man [35/

$$\vec{H} = -2\mu_B \left[\left(\frac{3\vec{r}(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{s}}{r^3} \right) + \frac{8\pi}{3} \vec{s} \delta(\vec{r}) + \frac{\vec{l}}{r^3} \right] \quad (2.26)$$

mit dem Bohrschen Magneton μ_B ; es setzt sich zusammen aus dem gewöhnlichen Dipolfeld der ein Spinmoment $\vec{s}$ tragenden Orbitale, aus einem Kontaktbeitrag der am Kernort nicht verschwindenden s-Orbitale und aus dem Feld eines Bahnmomentes $\vec{l}$.

Während sich das Spin-Dipolfeld bei sphärischer oder kubischer Symmetrie, so beispielsweise für eine $3d^5$ -Konfiguration von Fe^{3+} , herausmittelt, ist das durch Austauschpolarisation der s-Elektronen erzeugte Kontaktfeld stets vorhanden. Berechnungen der Elektronenzustände in magnetischen Atomen zeigen unterschiedliche Vorzeichen für die Polarisierung der inneren und äußeren s-Schalen; so wird bei Fe ein dem 3d-Moment entgegengerichteter Feldbeitrag der 1s- und 2s-Rumpfschalen durch den 3s-Beitrag und einen variablen 4s-Valenzanteil größtenteils wieder kompensiert. Für ein freies Fe^{3+} -Ion ohne 4s-Anteil wurden $-630 \text{ kG}/5\mu_B$ berechnet [36], während im Festkörper experimentell davon nur leicht verschiedene Feldwerte bis herab zu $100 \text{ kG}/\mu_B$ beobachtet werden.

Für die nicht-kubische $3d^6$ -Elektronenkonfiguration eines Fe^{2+} -Ions in niedersymmetrischer Festkörperumgebung sind dagegen zusätzliche Spin-Dipol- und Bahnmomentfelder zu erwarten, die unter Umständen beträchtlich sein können. Bedingt durch die verschiedenen möglichen Konfigurationen und Orientierungen können hierbei über einen weiten Bereich von etwa 85 kG bis 600 kG streuende Felder auftreten, während die zugehörigen magnetischen Momente $-(2\vec{s} + \vec{l})\mu_B$ nur wenig von $4 \mu_B$, dem Wert für reinen Spinmagnetismus, abweichen [33].

Auch die magnetischen Momente in der weiteren Umgebung des Mössbaueratoms tragen mit Dipolfeldern bei, deren Summe bei kubischer Symmetrie ebenfalls Null ergibt. Dieser Dipolanteil tritt aber insbesondere in metallischen Systemen oft gegenüber einem Kontaktfeld in den Hintergrund, das

von den durch die benachbarten Momente polarisierten delokalisierten äußeren s-Elektronen des Mössbaueratoms erzeugt wird.

Die Feldbeiträge der Umgebung sind bei der Mössbauerspektroskopie an magnetischem ^{57}Fe gegen den Eigenbeitrag in der Regel zu vernachlässigen; sie können bei unmagnetischem ^{57}Fe jedoch zu merklichen Aufspaltungen führen. So sind beispielsweise auf s-Leitungselektronenpolarisation zurückzuführende transferierte Felder um 25 kG (0,8 mm/s) beobachtet worden ($\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ /37/), während für den Dipolanteil nur in seltenen Fällen Werte über 10 kG zu erwarten sind.

2.2.3 Überlagerungen und Übergänge

In der Praxis wird eine Quadrupolaufspaltung oder magnetische Aufspaltung im Mössbauerspektrum sich der fast immer von Null verschiedenen Isomerieverschiebung überlagern, die jedoch alle Linien gleichermaßen beeinflusst und sich so als eine Gesamtverschiebung des Spektrums leicht von den Aufspaltungen trennen läßt (Abb. 2.1b und c).

Komplizierter stellt sich die Überlagerung einer Quadrupolwechselwirkung H_Q (2.19) mit einer magnetischen Wechselwirkung H_M (2.24) dar, die auch von der relativen Orientierung der Felder abhängt. Die allgemeine Behandlung erfordert hier eine numerische Lösung des $(2I+1)$ -dimensionalen Eigenwertproblems von $H_Q + H_M$ für die beiden Zustände des Mössbauerkernes. Für den Fall des ^{57}Fe sind die sich aus einer solchen Lösung ergebenden Linienlagen und -intensitäten von Kündig /38/ für verschiedene Werte des Asymmetrieparameters η (2.18) und der Polarwinkel θ und φ des Magnetfeldes im Hauptachsensystem des Feldgradienten als Funktion des Parameters

$$R = \left| \frac{\frac{1}{2} eQV_{zz}}{g_{3/2} \mu_N H} \right| \quad (2.27)$$

in einer für die Auswertung von Mössbauerspektren bequemen Form graphisch dargestellt worden. Im Übergangsbereich ($H_Q \approx H_M$) sind dabei infolge der Mischung der Eigenzustände alle Übergänge erlaubt und im allgemeinen acht Linien zu erwarten. Bei Zylindersymmetrie des Feldgradienten ($\eta = 0$) ist ist das Spektrum vom Winkel φ unabhängig.

Wenn magnetisches Fe vorliegt, gilt wegen der hohen Eigenbeiträge zum magnetischen Hyperfeinfeld allerdings häufig $H_Q \ll H_M$ ($R \ll 1$), so daß sich eine störungstheoretische Behandlung von H_Q anbietet. In erster Ordnung erhält man so für die beiden äußeren und die übrigen inneren Linien des magnetischen Mössbauersextetts jeweils starre, einander entgegengesetzte Verschiebungen um den gleichen Betrag (Abb. 2.1c), die sich zu einer Relativverschiebung /35/

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi) eQV_{zz} \quad (2.28)$$

der äußeren gegen die inneren Linien ergänzen. (Einem positiven ΔE_Q entspricht bei der üblichen Vorzeichenwahl eine Verschiebung zu höheren Dopplergeschwindigkeiten.) Es ist klar, daß die Kenntnis von ΔE_Q allein keine Bestimmung der vier Größen V_{zz} , η , θ und φ erlaubt; wenn sich jedoch - etwa mit Symmetrieargumenten - anderweitig begründete Annahmen über η , θ und φ treffen lassen, ist hier aus dem Vorzeichen der Quadrupolververschiebung (2.28) aber unter Umständen auch das Vorzeichen von V_{zz} ableitbar.

Oft enthalten mössbauerspektroskopisch untersuchte Proben mehrere Arten von Fe-Atomen mit unterschiedlichen Hyperfeinparametern, entweder infolge nicht-äquivalenter Fe-Umgebungen innerhalb einer Phase, oder in Form eines Gemisches verschiedener Fe-haltiger Phasen. Im Mössbauerspektrum findet man dann eine Überlagerung aller Beiträge mit den Gewichten, die den anteiligen Häufigkeiten entsprechen. Ihre Trennung kann schon bei wenigen Komponenten eine eindeutige Auswertung erschweren und macht sie bei einer höheren Anzahl (≥ 6) häufig undurchführbar.

Eine Überlagerung von Spektren liegt auch vor, wenn zeitabhängige Felder eine Modulation der Kernenergieniveaus bewirken. Hier sind in erster Linie die thermischen Fluktuationen des magnetischen Hyperfeinfeldes zu nennen, deren Auswirkung im Spektrum davon abhängt, wie sich die Fluktuationsrate zur Larmorpräzession des Mössbauerkernes $\nu_L = h^{-1} g \mu_N H$ verhält. Für ^{57}Fe und ein Hyperfeinfeld von 250 kG beträgt die Präzessionsrate etwa $3,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ für den Grundzustand und etwa $2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ für den angeregten Zustand.

Bei hinreichend langen charakteristischen Fluktuationszeiten $\tau \gg \nu_L^{-1}$, etwa bei niedrigen Temperaturen, ergibt sich eine Überlagerung der Spektren, die durch die im Zeitverlauf auftretenden Feldwerte erzeugt werden, während für schnelle Fluktuationen mit $\tau \ll \nu_L^{-1}$ bei hohen Temperaturen nur eine einzige, dem Mittelwert des Feldes entsprechende Aufspaltung zu beobachten ist, welche häufig Null beträgt. Der Fall schneller Fluktuationen ist in der Regel bei im paramagnetischen Zustand befindlichen Systemen anzutreffen, die sich im Mössbauerspektrum also als unmagnetisch erweisen; er ist auch bei der thermischen Abnahme der Magnetisierung durch Spinwellenanregung im geordneten Zustand gegeben, so daß die Mössbaueraufspaltung hier dem mittleren magnetischen Moment folgt /39/.

Im Übergangsbereich mit Fluktuationszeiten $\tau \approx \nu_L^{-1}$ zeigt sich ein kompliziertes Relaxationsverhalten, bei dem sich die Spektren als eine kontinuierliche Überlagerung von Aufspaltungen auffassen lassen. Beim Übergang findet man so zunächst eine verstärkte Absorption im Zentralbereich des magnetischen Spektrums, das schließlich in ein sockelförmig verbreitertes paramagnetisches Spektrum übergeht. Solche Relaxationsspektren treten bei magnetisch ordnenden Systemen in einem schmalen Bereich um die Ordnungstemperatur auf /39/.

Eine magnetische Relaxation im Mössbauerspektrum ist auch an sehr fein verteiltem magnetischen Material zu beobachten, wenn die Anisotropieenergien der einzelnen Partikel thermisch überspielt werden und dann die jeweiligen Gesamtmomente fluktuieren können. Ein solches superparamagnetisches Verhalten liegt beispielsweise bei Partikeln von antiferromagnetischem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) vor, die für Partikelvolumina um $1 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$ einen sich über den weiten Bereich von 12 K bis oberhalb Raumtemperatur erstreckenden Übergang im Mössbauerspektrum zeigen /40/. Es ist von Interesse anzumerken, daß der Übergang dabei im wesentlichen als eine Umverteilung der Intensität zwischen einer magnetischen und einer unmagnetischen Komponente im Mössbauerspektrum erscheint, ohne daß eine starke Linienverbreiterung oder verringerte Aufspaltungen auffallen (Abb. 2.2).

Der Auswirkung fluktuierender magnetischer Felder analoge Erscheinungen ergeben sich, wenn thermisch angeregte Ortswechsel des Mössbaueratoms oder diffusionsbedingte Veränderungen seiner Umgebung zu Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten Anlaß geben. Auch im Fall rascher Fluktuationen sind hier aber im allgemeinen von Null verschiedene Mittelwerte des Gradienten zu erwarten.

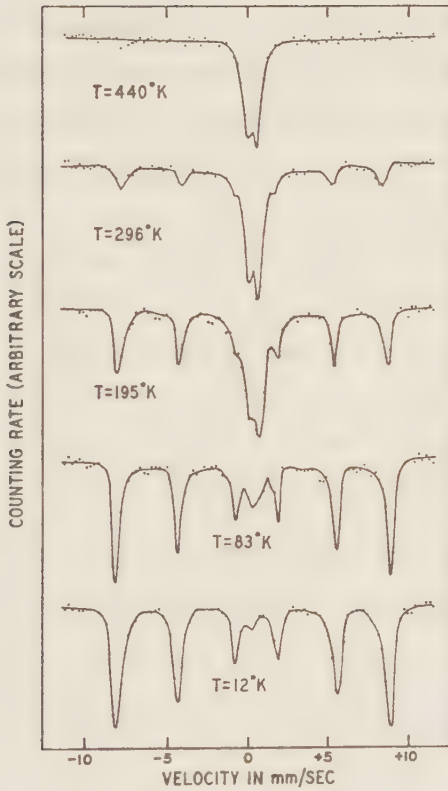


Abb. 2.2: Kleinste Partikel von antiferromagnetischem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T_N = 961\text{ K}$) zeigen im Mössbauerspektrum einen ausge-
dehnten Übergang, der auf superparamagnetische Re-
laxation zurückzuführen ist /40/.

2.2.4 Meßapparatur und Datenauswertung

Die Mössbauerspektren der untersuchten Verbindungen wurden in gewöhnlicher Transmissionsanordnung für Absorbertemperaturen im Bereich von 4,2 bis 295 K am Institut für Experimentalphysik VI¹ aufgenommen, wobei eine auf Zimmertemperatur befindliche $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle mit einer Nennaktivität von 25 mCi Verwendung fand (Co ist hier substitutionell in das kubische diamagnetische Rh-Gitter eingebaut). Es wurde ein elektromechanischer Antrieb eingesetzt, der eine sinusförmige oder eine geschaltete, abschnittsweise konstante Beschleunigung der Quelle erzeugt, und die Impulse des Proportionalzählers (eines Gaszählers mit 97 % Xe und 3 % CO_2) wurden synchron in einem Vielkanalanalysator mit 512 Kanälen aufsummiert, woraus nach der Messung ein Spektrum von 256 Kanälen gebildet wurde.

Die starke γ -Absorption durch Thallium machte Akkumulationszeiten von einigen Tagen und die Verwendung fein gemahlenen Pulvers erforderlich, das in einer inerten Trägersubstanz verteilt wurde. Die Spektren wurden mit Hilfe eines nicht-linearen Levenberg-Marquardt-Verfahrens /41/ durch Anpassung jeweils geeignet gewählter Kombinationen von Lorentzkurven nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet. Das besondere Vorgehen bei magnetischen Spektren mit einer nicht mehr in Störungsrechnung erster Ordnung (2.28) erfaßbaren Quadrupolstörung ist in Anhang 7.1 näher beschrieben.

Bei den Spektren in dieser Arbeit ist die Skala der Dopplergeschwindigkeit nach allgemeiner Konvention so gewählt, daß die Geschwindigkeiten

¹ Eine Ausnahme bildet eine am Institut für Experimentalphysik IV im Labor von Herrn Prof. Dr. H. Micklitz ausgeführte Messung (Abschnitt 4.4).

in Richtung des Absorbers, die zu einer Erhöhung der γ -Energie führen, positiv wiedergegeben werden. Die zur Isomerieverschiebung gemachten Angaben beziehen sich auf die $^{57}\text{Co(Rh)}$ -Quelle bei Zimmertemperatur, der gegenüber metallisches Eisen eine Verschiebung von $-0,11 \text{ mm/s}$ aufweist /32/; Werte, die zum Vergleich aus der Literatur herangezogen werden, sind entsprechend umgerechnet.

3. UNTERSUCHUNG DER PHASEN TlFeS_2 UND $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ MIT KETTEN- STRUKTUR

3.1 Probenherstellung und -charakterisierung

Die Verbindungen TlFeS_2 ¹ und $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ wurden durch Erhitzen metallischer Thalliumstücke mit entsprechenden Mengen pulverförmigen Eisens und Schwefels in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen bis auf Temperaturen um 1050° C mit anschließender rascher Abkühlung der Schmelze in den Ampullen an freier Luft oder in Wasser hergestellt. Der erstarrte Ampulleninhalt bestand aus nadelförmigen Kristallen, graphitfarben mit metallischem Glanz bei $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ und dunkler mit einem Stich ins Violette bei TlFeS_2 , wie in den vorliegenden Arbeiten /6,7,8/ beschrieben. Bei der Zerkleinerung in einer Kugelmühle zeigten sich die Verbindungen als duktil und die Kristallite als leicht zu zerspleißen. Die pulverisierten Proben wurden durch Guinier-Röntgenaufnahmen überprüft; dabei wurde bestätigt, daß sie im wesentlichen aus der gewünschten Phase bestanden. Als auffälligste Verunreinigung traten bei $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ die Verbindungen TlFe_xS_2 mit Schichtstruktur auf.

Im Gegensatz zu dieser anfänglichen Charakterisierung zeigten Pulverproben der Verbindung $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit gefalteten Ketten, nachdem sie für einige Monate ohne besondere Vorkehrungen in einem Schnappdeckelgläschen aufbewahrt worden waren, im Röntgendiagramm neben anderen auch klare Streubeiträge der Phase TlFeS_2 mit gestreckten Ketten. Die Umwandlung war von einer sichtbaren Schwärzung des Pulvers begleitet, die sich einer Aus-

¹Die Verbindung TlFeS_2 wurde am Institut für anorganische Chemie I von Herrn A. Thimm präpariert.

scheidung und anschließenden Oxydation von Tl zuschreiben läßt; der Vorgang sollte dabei ähnlich verlaufen wie die für feuchter Luft ausgesetztes $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ zu beobachtende (mit einer Hydratisierung verbundene) topotaktische Oxydation zu NaFeS_2 /42/. Der Umwandlungsprozeß stellte sich typischerweise als nach sechs Monaten beendet heraus, woraufhin $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Obwohl die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an frisch präpariertem Material vorgenommen wurden, treten dennoch störende Fremdbeiträge in Erscheinung.

Wie es für eine von der Oberfläche ausgehende Reaktion zu erwarten ist, scheint die Umwandlung bei den feingemahlten Proben für die Mössbauer-messungen (Abschnitt 3.4.2) besonders schnell abzulaufen, doch scheint sie auch bei kompaktem Material aufzutreten. So zeigte ein Ansatz von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, der für vier Monate in der Quarzampulle belassen worden war, danach nur diffuse Röntgenreflexe und ein verbreitertes, nicht aufgelöstes Mössbauerspektrum. Es ist daher hier auch die Möglichkeit einer bei Zimmertemperatur metastabilen Phase zu erwägen.

Es wurde auch versucht, die Verbindung TlFe_2S_3 (Picotpaulit) auf die gleiche Weise darzustellen, doch wurde so nur ein Phasengemisch mit einem wesentlichen Anteil der Zusammensetzung TlFeS_2 erhalten.

3.2 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität der Verbindungen wurde mit einer Faraday-Waage im Bereich von 4,2 K bis Zimmertemperatur bei einem angelegten Feld von 1 T (10 kG) gemessen.

Für beide Verbindungen mit Kettenstruktur wurden kleine Suszeptibilitätswerte erhalten, die einen ferromagnetischen Zustand ausschließen und auf eine interne Kompensation magnetischer Momente schließen lassen. Mit steigender Temperatur ist eine leichte Suszeptibilitätsabnahme festzustellen, ohne daß es in dem untersuchten Temperaturbereich Anzeichen für magnetische Phasenübergänge gibt. Dieses Verhalten steht in einem auffälligen Gegensatz zu dem Nachweis von magnetischen Übergängen bei $190(10) \text{ K}^1$ (TlFeS_2) und $90(5) \text{ K}$ ($\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$) in den Mössbauerspektren (Abschnitt 3.4).

3.2.1 Die Suszeptibilität von TlFeS_2

Abb. 3.1 zeigt die molare Suszeptibilität für die Verbindung mit gestreckten Ketten, TlFeS_2 . Ein vergleichbares, ebenso wenig aufschlußreiches Verhalten ist auch für die strukturverwandten Alkalimetall-Verbindungen KFeS_2 und RbFeS_2 beschrieben worden /43/, für die magnetische Phasenübergänge bei ähnlichen Temperaturen ($250(1) \text{ K}$ und $188(1) \text{ K}$) festgestellt wurden /2/. Ein flacher Suszeptibilitätsverlauf scheint demnach für die vorliegenden Verbindungen mit linearen Ketten typisch zu sein, und er sollte nach /43/ als Anzeichen von ausgeprägt eindimensionalem Antiferromagnetismus aufgefaßt werden. So läßt sich denn aus den Neutronenstreudaten für TlFeS_2 in der Tat eine antiferromagnetische Einstellung der Momente in den Ketten herleiten (Abschnitt 3.3.1), und so wurde mit inelastischer Neutronenstreuung an der K-Verbindung ein niedriges Verhältnis der Austauschwechselwirkungen zwischen und in den Ketten, $J'/J = 8,6 \cdot 10^{-3}$, erhalten /44/.

¹Die in Klammern beigefügten Ziffern geben eine Unsicherheit in der letzten Stelle an.

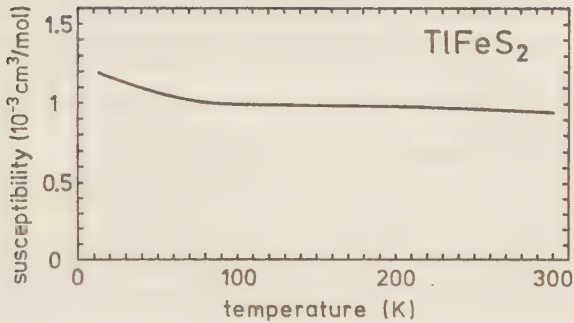


Abb. 3.1: Die molare magnetische Suszeptibilität von TlFeS₂ in einem äußeren Feld von 1T (10 kG).

Theoretische Berechnungen für eindimensionale Antiferromagnete führen auf allmählich verlaufende Suszeptibilitätskurven, die ein breites Maximum durchlaufen. Wenn man die für TlFeS₂ erhaltene Suszeptibilität von $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ mit dem theoretischen Wert am Suszeptibilitätsmaximum einer ($S=1$)-Heisenberg-Kette /45/ gleichsetzt und für das magnetische Moment den Wert $1,85 \mu_B$ annimmt (Abschnitt 3.3.1), so erhält man für das Austauschintegral den Wert $J = 0,088 \text{ N } (g\mu_B)^2/\chi \approx 10 \text{ meV}$ und für die Lage des Maximums ungefähr $2,70 \text{ J/k} \approx 300 \text{ K}$. Da die wahre Suszeptibilität infolge von Verunreinigungsbeiträgen jedoch niedriger liegen kann, sollten diese beiden Ergebnisse nur als untere Grenzen genommen werden. Dennoch ist der so berechnete Wert von J von der Größenordnung des für KFeS₂ mit Neutronenstreuung direkt bestimmten Austauschintegrals $J = 20,8 \text{ meV}$ innerhalb der Ketten /44/.

3.2.2 Die Suszeptibilität von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$

Im Gegensatz zu den einheitlichen Ergebnissen für die Verbindungen mit gestreckten Ketten wurde für die der Tl-Verbindung strukturgleichen Na-Verbindungen mit gefalteten Ketten bei vergleichbaren angelegten Feldern ein plötzlicher Suszeptibilitätsanstieg gefunden, der mit den Übergängen im Mössbauerspektrum (bei 149 K für $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ und 179 K für $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Se}_4$) zusammenfällt /12/. Ein entsprechender Übergang sollte aus dem Suszeptibilitätsverlauf von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ trotz eines wesentlich größeren Untergrundbeitrages ($6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$) ersichtlich sein, der im wesentlichen von Verunreinigungen herrühren mag. (Stattdessen tritt hier um 90 K ein kaum erkennbares flaches Suszeptibilitätsminimum auf.)

Die Na-Verbindungen sind aufgrund der Feldabhängigkeit ihrer Suszeptibilität unterhalb der Übergangstemperatur als schwach ferrimagnetisch eingeordnet worden, es wurde aber keine weitere Begründung für das Auftreten eines kleinen Restmomentes gegeben /12/ (aus den $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ -Daten /12/ erhält man ungefähr $7 \cdot 10^{-4} \mu_B$ pro Fe-Atom). In Anbetracht der kristallographisch gleichwertigen Fe-Atome in der vorliegenden Struktur (Abb. 1.1b) und der dazugehörigen nur einkomponentigen magnetischen Mössbauerspektren /12/ deuten nicht ausgeglichene Momentwerte in den Na-Verbindungen auf eine nicht vollständig antiparallele Ausrichtung von identischen magnetischen Momenten hin, wohingegen bei $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ eine volle Kompensation verwirklicht zu sein scheint.

3.3 Neutronenstreuemessungen

Die experimentellen Gegebenheiten und das Verfahren der Datenauswertung sind in Abschnitt 2.1.4 näher beschrieben.

3.3.1 Ermittlung der Spinstruktur von TlFeS_2

Abb. 3.2a zeigt Neutronenbeugungsdiagramme für die Verbindung TlFeS_2 mit linearen Ketten. Alle Reflexe in dem bei Zimmertemperatur aufgenommenen Diagramm lassen sich anhand der bekannten chemischen Zelle /6,7/ indizieren, wodurch sich die weitgehende Abwesenheit von Fremdphasen bestätigt. Die Rietveld-Verfeinerung zeigt, daß eine beträchtliche Vorzugsorientierung der nadelförmigen Kristalle vorliegt; die dabei erhaltenen und in Tab. 3.1 wiedergegebenen Zell- und Lageparameter (R -Wert $9,5^1$) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den mittels Röntgenbeugung bestimmten Werten /7/. Insbesondere zeigen die Neutronenstreudaten eine leichte Dimerisierung der Fe-Atome entlang der Kettenachsen ($y_{\text{Fe}} = 0,254(1)$), die die Symmetrie der umgebenden Tl-Atome widerspiegelt.

In dem Tieftemperaturdiagramm werden zwei zusätzliche Reflexe sichtbar (Abb. 3.2a), deren Indizierung bezüglich der chemischen Zelle gebrochene Indizes erfordert: $(0, 1, \frac{1}{2})$ und $(-2, 1, \frac{3}{2})$ in der konventionellen Aufstellung $C12/m1$ (Tab. 3.1) und $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 1)$ in der Aufstellung $I112/m$ (Abb. 1.1a). Da das übrige Diagramm bis auf Verschiebungen durch die Gitterausdehnung unverändert ist, sind die Zusatzreflexe einer dreidimensionalen magnetischen Ordnung der Fe-Momente bei 16 K

¹Der hier benutzte R -Wert ist in (2.14) definiert.

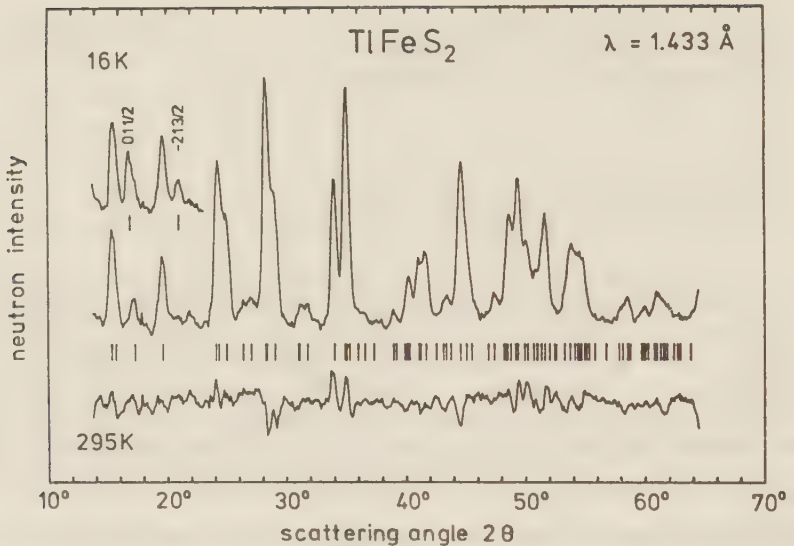


Abb. 3.2a: Untergrundkorrigiertes Neutronenbeugungsdiagramm für TlFeS_2 bei Zimmertemperatur sowie der untere Winkelbereich mit magnetischen Zusatzreflexen bei 16 K ; die Indizes beziehen sich auf die konventionelle Aufstellung $C1\ 2/m\ 1$. Ebenfalls gezeigt sind die Lagen erwarteter Reflexe und der Restfehler nach der Rietveld-Verfeinerung.

zuzuschreiben. Das Auftreten halbzahliger Indizes zeigt, daß nicht einfach ein ferromagnetischer Zustand vorliegen kann; bei einer Transformation $\vec{a}' = \vec{a} - \vec{b}$, $\vec{b}' = \vec{a} + \vec{b}$, $\vec{c}' = \vec{c}$ von den $111\ 2/m$ -Achsen auf eine allseitig flächenzentrierte Zelle mit dem doppelten Volumen ergeben sich ganzzahlige Indizes mit geradzahligem $h+1$, $(1, 0, 1)$ und $(-1, 2, 1)$, so daß eine B-zentrierte magnetische Besetzung der neuen Zelle anzunehmen ist.

Atom	Pos.	x	y	z
Tl	4i	0,034(1)	0	0,359(1)
Fe	4g	0	0,254(1)	0
S (1)	4i	0,259(3)	0	0,299(3)
S (2)	4i	0,416(4)	0	0,092(4)

Tab. 3.1: Aus Pulver-Neutronenbeugungsdaten durch Rietveld-Verfeinerung gewonnene Atomlagen für TlFeS_2 bei Zimmertemperatur (R-Wert 9,5). Zugrunde gelegt ist die Aufstellung $C1\ 2/m\ 1$, die Zelldaten sind $a = 11,68(2)$, $b = 5,32(1)$, $c = 10,53(2)\ \text{\AA}$, $\beta = 144,60(1)^\circ$.

Die Tatsache, daß die Fe-Atome einer einzelnen Kette über Inversions-symmetrie verknüpft sind und daß verschiedene Ketten durch Translation ineinander überführt werden, läßt eine streng kollineare Spinanordnung erwarten, ohne die absolute Spinrichtung zu beschränken. Da die durch die Fe-Orte gehende Kettenachse aber auch eine zweizählige Drehachse darstellt, sollte die absolute Richtung entweder parallel oder senkrecht zu der Kettenachse stehen. Für die strukturverwandten Alkalimetallsulfide KFeS_2 und RbFeS_2 /2,46/ wurden aus Neutronenstreuemessungen längs der Ketten antiferromagnetische kollineare Anordnungen erhalten. Nimmt man auch bei TlFeS_2 antiferromagnetische Ketten an, so ist bezüglich der Spinanordnung in Ebenen senkrecht zur Kettenachse nur die in Abb. 3.3.a gezeigte Konfiguration mit den auftretenden Reflexindizes verträglich.

Für diese Spinkonfiguration sind die beobachteten Reflexintensitäten mit einer Spinausrichtung entlang der Kettenachse unverträglich, bei innerhalb der monoklinen Ebene liegenden Richtungen führt eine Rietveld-Anpassung für die in Abb. 3.3a eingezeichnete Richtung aber zu einer befriedigenden Übereinstimmung (R-Wert für magnetische Streuung 12,9, für Kernstreuung 8,5). Das magnetische Moment ergibt sich zu $1,85(6)\ \mu_B$, und der

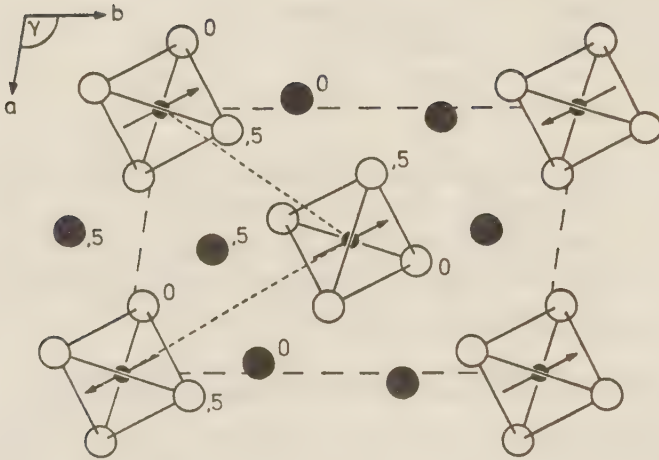


Abb. 3.3a: Aufriß der kristallographischen Zelle von TlFeS_2 mit der durch Neutronenbeugung ermittelten Orientierung magnetischer Momente; der Wert der Momente beträgt $1,85(6) \mu_B$. Die Aufstellung $I112/m$ entspricht der in Abb. 1.1a gewählten, die eingetragenen Zahlen geben die Höhe der Atome über der Grundfläche an.

Winkel mit der a-Achse beträgt $-57(10)^\circ$ für die Aufstellung $I112/m$ ($+60(10)^\circ$ für die konventionelle Aufstellung $C12/m1$). Bei der Bestimmung dieser Werte wurde der von Watson und Freeman /21/ berechnete magnetische Formfaktor für Fe^{3+} zugrunde gelegt.

Eine Analyse der systematischen Auslöschungen für die Spinkonfiguration von TlFeS_2 ergibt, daß unter Zugrundelegung der zuvor definierten allseitig flächenzentrierten Zelle nur magnetische Reflexe nach dem Muster (g, u, g) mit $l \neq 0$ und (u, g, u) auftreten können, wobei g gerade und u ungerade Indizes bezeichnet; demnach sind alle magnetischen Reflexe

von den Kernstreuereflexen (g, g, g) und (u, u, u) der flächenzentrierten Zelle verschieden. Weiterhin führt eine nahezu äquidistante Anordnung der Fe-Atome längs der Ketten praktisch zu einer Auslöschung aller Reflexe (g, u, g) mit geradzahligem l, so daß für Streuwinkel 2θ unter 24° nur die beiden beobachteten Reflexe übrig bleiben. Andererseits hätte die fast entartete z-Position von Fe bei ferromagnetisch geordneten Ketten im Widerspruch zur Beobachtung zu einer Auslöschung für ungeradzahlige l geführt. Die hier getroffene Annahme antiferromagnetischer Ketten ist somit gerechtfertigt.

3.3.2 Diskussion der Spinstruktur von TlFeS_2

Die für TlFeS_2 erhaltene Spinstruktur unterscheidet sich, wenn man von den gemeinsamen antiferromagnetischen Ketten absieht, von derjenigen der Sulfide KFeS_2 und RbFeS_2 , bei denen der monokline Winkel (von etwa 113°) von der Kettenachse und der kürzeren der übrigen Zellachsen gebildet wird (Raumgruppe $\text{C}2/c$ (C_{2h}^6), Nr. 15 /5/). In diesen Verbindungen ist die Spinrichtung nur leicht gegen die Kettenachse geneigt (um etwa 13°), und die Anordnung in der komplementären Ebene ist ferromagnetisch /2,46/. Für das magnetische Moment in KFeS_2 wird mit $2,43(3) \mu_B$ /46/ ein etwas höherer als der hier für TlFeS_2 bestimmte Wert angegeben. (Die in /2/ genannten Werte entsprechen $1,9(3) \mu_B$ für KFeS_2 und $1,8(3) \mu_B$ für RbFeS_2). Das Auftreten von Spineinstellungen sowohl parallel als auch senkrecht zu den Ketten zeigt, daß in diesen Verbindungen keine lokale magnetische Anisotropie wirksam ist, wie es bei einer sphärischen $3d^5$ -Elektronen-Konfiguration für eine formale Fe-Valenz von +3 zu erwarten ist.

Es ist jedoch zu bemerken, daß die magnetischen Momente von der Größen-

ordnung $2 \mu_B$ bei den Kettenstrukturen weitaus kleiner sind als der Wert für ionisches Fe^{3+} ($5 \mu_B$), so daß man einen beträchtlichen kovalenten Anteil bei der Fe-S-Bindung vermuten könnte. Die Momente bleiben aber ebenso hinter den Werten für zinkblendeähnlichen Sulfide wie CuFeS_2 (Fe^{3+} mit $3,85 \mu_B$ /47/) oder kubisches FeS (Fe^{2+} mit $3,45 \mu_B$ /48/) zurück, bei denen nur eckenverknüpften Fe-S-Tetraeder auftreten. Somit stellen die reduzierten magnetischen Momente für die Kettenstrukturen einen deutlichen Hinweis auf eine direkte Wechselwirkung benachbarter Fe-Atome in Gerüsten aus kantenverknüpften Tetraedern dar.

Ein weiterer interessanter Vergleich betrifft die bei Zimmertemperatur orthorhombische Verbindung CsFeS_2 (Immm (D_{2h}^{25}), Nr. 71), die bei 70 K gleichzeitig eine kristallographische und magnetische Umwandlung erfährt /49/. Neben dem monoklinen Winkel γ von $98,52(1)^\circ$ stellt auch die Atomanordnung des TlFeS_2 in der Aufstellung $I112/m$ (Abb. 1.1a) eine nur leichte Verzerrung der Cs-Verbindung bei Zimmertemperatur dar. Ohne eine monokline Verzerrung ergeben sich aber zwischen der zentralen und allen an den Zellecken gelegenen Ketten identische Austauschwechselwirkungen, die mit der magnetischen Struktur des TlFeS_2 nicht im Einklang stehen (Abb. 3.3a). Wenn in der orthorhombischen Cs-Phase ähnliche Werte der Austauschintegrale vorliegen, so kann die Strukturumwandlung mit der Umgehung des magnetisch frustrierten Zustandes in Verbindung gebracht werden. Die Ursache dafür und für die eigentümliche magnetische Struktur von TlFeS_2 ist in einer überwiegenden antiferromagnetischen Kopplung entlang der kürzeren der monoklinen Achsen in Abb. 3.3a zu vermuten.

3.3.3 Ermittlung der Spinstruktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$

In Abb. 3.2b sind Neutronenbeugungsdiagramme für die Verbindung $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit gefalteten Ketten zusammen mit einer für die Röntgen-Strukturdaten aus Tab. 1.1 berechneten künstlichen Kurve abgebildet. Beim Vergleich der Meßdaten bei Zimmertemperatur mit dem berechneten Diagramm ist eine all-

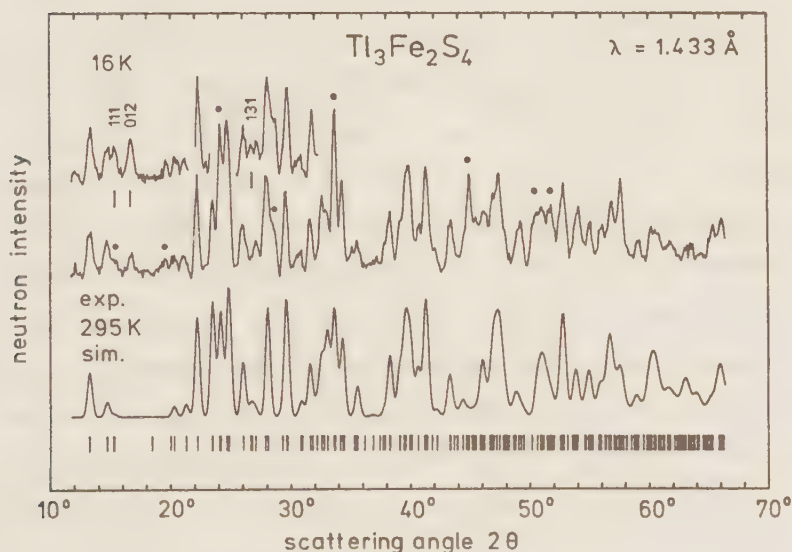


Abb. 3.2b: Untergrundkorrigiertes Neutronenbeugungsdiagramm für $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ bei Zimmertemperatur sowie der untere Winkelbereich mit magnetischen Zusatzreflexen bei 16 K; die Indizes beziehen sich auf die konventionelle Aufstellung Pnma. Ebenfalls gezeigt sind ein mit den Röntgen-Strukturdaten aus Tab. 1.1 simuliertes Diagramm und die Lagen erwarteter Reflexe. Fremdbeiträge im experimentellen Diagramm sind durch Punkte markiert.

gemeine Übereinstimmung festzustellen, die alle stärkeren Reflexe umfaßt; es zeigen sich aber auch Streubeiträge, die so nicht erklärt werden. Demgemäß führt eine Rietveld-Verfeinerung auf Strukturparameter, die von den Röntgendaten abweichen, und sie führt auch nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem gemessenen Diagramm (R-Wert 18,6).

Einige der eindeutig unverträglichen Streubeiträge sind in Abb. 3.2b markiert; sie lassen sich in Übereinstimmung mit der Röntgencharakterisierung (Abschnitt 3.1) zu einem großen Teil den Phasen TlFe_xS_2 mit Schichtstruktur zuordnen (Abb. 4.2), und auch der weniger auffälligen Verbindung TlFeS_2 mit gestreckten Ketten (Abb. 3.2a). Wenn diejenigen Bereiche, für die wesentliche Fremdbeiträge erwartet werden, ausgeschlossen werden (sie belaufen sich auf etwa 30 % des Diagramms), so ist bei der Verfeinerung eine verbesserte Übereinstimmung festzustellen; wohl wegen der verbleibenden Verunreinigungseinflüsse und der kleineren Streulänge für Schwefel (Tab. 2.1) bleiben einige S-Lagen aber unstabil. Die resultierenden Parameter werden hier nicht angegeben, da sie gegenüber den Röntgendaten in der Tab. 1.1 kaum eine Verbesserung darstellen dürften. Dennoch stellt das hier erhaltene Neutronenbeugungsdiagramm für die Verbindung mit gefalteten Ketten besonders im Hinblick auf die Fe- und S-Lagen, die hier die Streuintensität deutlich beeinflussen, eine klare Bestätigung der Pnma -Struktur dar.

Auch hier treten bei tiefen Temperaturen in einem ansonsten unveränderten Diagramm wieder zusätzliche Reflexe auf, die für 16 K das Vorliegen eines dreidimensional magnetisch geordneten Zustandes anzeigen. Die Äquivalenz der Beziehungen zwischen Zentralkette und jeder der Randketten in der vorliegenden orthorhombischen Struktur (Abb. 3.3b) läßt auch bei antiferromagnetischer Anordnung in Ebenen senkrecht zu den Ketten keine magnetische Überzelle erwarten, und so sind die in Abb. 3.2b sichtbaren

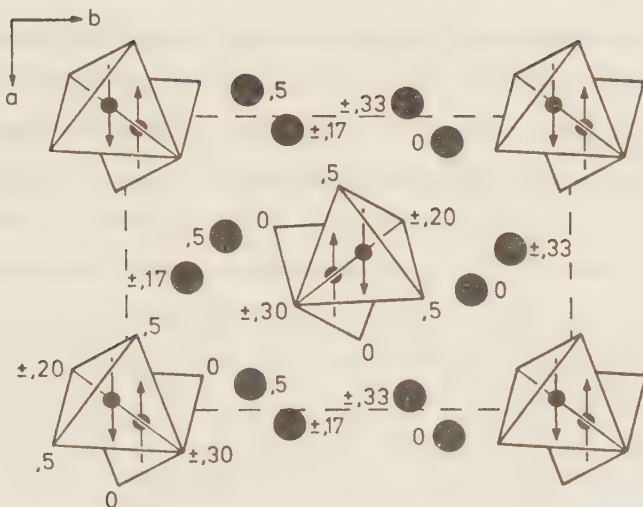


Abb. 3.3.b: Aufriß der kristallographischen Zelle von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit der durch Neutronenbeugung ermittelten Orientierung magnetischer Momente; der Wert der Momente beträgt $1,5(2) \mu_B$. Die Aufstellung Pnma entspricht der in Abb. 1.1b gewählten, die eingetragenen Zahlen geben die Höhe der Atome über der Grundfläche an.

magnetischen Reflexe denn auch anhand der chemischen Pnma -Zelle als $(1, 1, 1)$ (eventuell $(0, 2, 0)$), $(0, 1, 2)$ und $(1, 3, 1)$ (eventuell $(2, 0, 2)$) indizierbar. Insbesondere durchbricht das eindeutige Auftreten eines $(0, 1, 2)$ -Reflexes die mit der Gleitspiegelung von (x, y, z) nach $(-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$ verbundene Auslöschung, die bei Reflexen mit $h = 0$ nur geradzahlige $k + l$ zuläßt, so daß sich die Spinrichtungen für dabei ineinander überführte Lagen unterscheiden müssen.

Um die Bestimmung der Spinstruktur weiterzuführen, wird wieder von der Annahme einer im wesentlichen kollinearen Anordnung ausgegangen, wie sie

für einen geordneten Zustand zu erwarten ist, der von den Austauschwechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn beherrscht wird. Aus Symmetriegründen - d.h. wegen des Vorliegens von Spiegel- und Gleitspiegelebenen - sollte die gemeinsame Spinrichtung dann mit einer der Zellachsen zusammenfallen. Aufgrund des Ergebnisses für die gestreckte Kettenstruktur erscheint es weiterhin angebracht, den Fe-Paaren in den geraden Kettenabschnitten, die hier die einzigen durch Inversionssymmetrie verknüpften direkten Nachbarn bilden, eine antiparallele Ausrichtung zuzuschreiben. Diese Annahme wird durch die Suszeptibilitätsmessungen (Abschnitt 3.2.2) gestützt, die für den geordneten Zustand kein Restmoment zeigen und so eine vollständige magnetische Kompensation nahelegen. Es verbleiben dann die Möglichkeit vollständig alternierender Ketten mit einer antiferromagnetischen Anordnung in den Normalebenen und diejenige einer parallelen Spineinstellung an den Knickstellen mit ferromagnetischer Anordnung in den Ebenen - beide für Spinrichtungen entlang irgendeiner der orthorhombischen Zellachsen.

Eine Berechnung theoretischer Reflexintensitäten für jede der Möglichkeiten zeigt, daß zur Erklärung der beobachteten magnetischen Intensitäten nur die zweite mit einer Spinausrichtung entlang der a-Achse in Frage kommt; diese Spinkonfiguration ist in Abb. 3.3b zu sehen. Aus einer Rietveld-Verfeinerung ergibt sich ein Moment von $1,5(2) \mu_B$ (magnetischer R-Wert 62,1). Um dabei mögliche Störungen durch (unmagnetische) Verunreinigungen auszuschließen, wurde die Anpassung nach Subtraktion des Zimmertemperaturdiagramms (unter Ausgleich der Gitterausdehnung) in dem Streuwinkelbereich von 12° bis 22° sowie von 26° bis $27,5^\circ$ ausgeführt, wobei Amplitudenfaktor und Korrektur für eine Vorzugsorientierung einer gesonderten Anpassung des Gesamtdiagramms ohne die Bereiche mit starkem Fremdeinfluß entnommen wurden. Bei der gegebenen Genauigkeit sollten die

Einzelheiten des tatsächlichen magnetischen Formfaktors ohne Bedeutung sein, und so wurde der sphärische Formfaktor für Fe^{3+} /29/ benutzt. Die berechneten Intensitäten stehen mit denen der beobachteten magnetischen Reflexe in befriedigender Übereinstimmung; drei der darüber hinaus zu erwartenden Reflexe, (0, 3, 0) (31 %), (1, 1, 3) (36 %) und (0, 3, 2) (33 %), werden wahrscheinlich durch Kernstreubeiträge verdeckt oder verlieren sich im Rauschen, während alle übrigen höchstens 13 % der magnetischen Intensität für (1, 1, 1) ausmachen.

Es muß aber vermerkt werden, daß die hier erhaltene Spinstruktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ wegen der Notwendigkeit von Annahmen, einer begrenzten statistischen Auflösung und des möglichen Einflusses magnetischer Fremdphasen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Insbesondere führt eine verwandte kollineare Anordnung in der x-Richtung, und zwar mit paralleler Ausrichtung in den geraden Kettenabschnitten und einer Richtungsumkehr an den Knickstellen, zu ähnlichen Intensitäten und läßt sich aufgrund der Streudaten allein nicht ausschließen (wenn sie auch etwas weniger gut zu den gemessenen Intensitäten passen mag). Demgegenüber können andere kollineare Konfigurationen aber zuverlässig ausgeschlossen werden. Eine wesentliche Abweichung von einer kollinearen Ausrichtung erscheint sehr unwahrscheinlich, doch läßt sich dies anhand der Streudaten wieder nicht entscheiden. (Eine vorhandene Abweichung muß mit einem einkomponentigen Mössbauerspektrum (Abschnitt 3.4.2) verträglich sein.)

3.3.4 Diskussion der Spinstruktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$

Die ferromagnetische Ausrichtung an den Knickstellen der gefalteten Ketten stellt eine bemerkenswerte Eigenschaft der hier erhaltenen Spinstruktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ dar; so weisen die magnetischen Strukturen des TlFeS_2 und der verwandten Alkalimetallverbindungen durchgehend antiferromagnetische Wechselwirkungen auf, die aber stets Fe^{3+} in gestreckten Ketten betreffen. Eine verschiedene Wechselwirkung im vorliegenden Fall sollte dann auf veränderte Bindungsverhältnisse bei $\text{Fe}^{2,5+}$ oder auf die Faltung der Ketten zurückzuführen sein (Abb. 3.4); sie könnte insbesondere über eine Änderung der direkten Fe-Fe-Überlappung oder über eine unterschied-

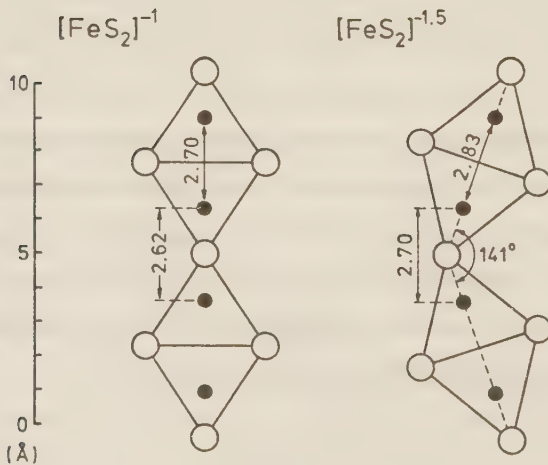


Abb. 3.4: Geometrie der linearen Fe-S-Ketten in TlFeS_2 und der gefalteten Ketten in $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$. Die Abstände und Winkel sind mit den Strukturdaten aus Tab. 3.1 und Tab. 1.1 berechnet.

liche Vermittlung durch Schwefel in einer durch Superaustausch bestimmten Wechselwirkung zustande kommen. Die Bedeutung eines solchen Fe-S-Fe-Superaustausches und seine antiferromagnetische Natur sind aus hohen Néel-Temperaturen für die zinkblendeartigen Verbindungen CuFeS_2 (T_N oberhalb Zimmertemperatur /47/) und kubisches FeS ($T_N = 234 \text{ K}$ /48/), ersichtlich, in denen an den gemeinsamen S-Ecken tetraedrische Winkel ($\sim 109,5^\circ$) gebildet werden. Da der Fe-S-Fe-Winkel an den Knickstellen der hier vorliegenden gefalteten Ketten ($73(2)^\circ$) sich kaum von dem Winkel bei idealen linearen Ketten ($\sim 70,5^\circ$) unterscheidet, erscheint ein Vorzeichenwechsel äußerst unwahrscheinlich, und die ferromagnetische Wechselwirkung sollte einer Änderung bei der Fe-Fe-Überlappung zuzuschreiben sein. Die unterschiedlichen Fe-Fe-Abstände von $2,83 \text{ \AA}$ in den geraden Kettenabschnitten und von $2,70 \text{ \AA}$ an den Knickstellen (Abb. 3.4) könnten damit im Zusammenhang stehen.

Man mag fragen, welche Folgerungen sich für die entsprechende Na-Verbindung mit gefalteten Ketten ergeben, bei der das für den geordneten Zustand gemessene ferrimagnetische Moment /12/ unter der Annahme, daß die kristallographische Struktur beibehalten wird, als Abweichung von einer kollinearen Spinausrichtung aufzufassen ist (Abschnitt 3.2.2). Eine solche Abweichung kann denn auch als Folge lokaler Anisotropiekräfte erwartet werden, dennoch sollte eine genau entgegengesetzte Orientierung in den geraden Kettenabschnitten aber zu einem verschwindenden Gesamtmoment führen. Es ist daher zu folgern, daß entweder die Kristallstruktur oder die magnetische Symmetrie der Na- und Tl-Verbindung bei tiefen Temperaturen verschieden sind.

3.4 Mössbauermessungen

Einzelheiten zur experimentellen Durchführung und zur Datenauswertung sind in Abschnitt 2.2.4 angegeben.

Die an den Verbindungen mit Kettenstruktur bei 295 K, 100 K (nur $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$) und 4,2 K aufgenommenen Spektren sind in Abb. 3.5 dargestellt. Wie nach

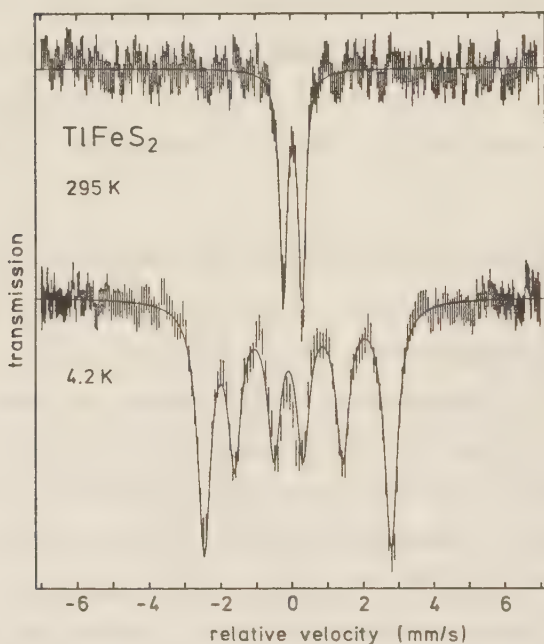


Abb. 3.5a: Mössbauerspektren von TlFeS_2 bei Zimmertemperatur und bei 4,2 K.

den zugehörigen Neutronenstreuergebnissen zu erwarten ist, ergeben sich jeweils sowohl paramagnetische als auch magnetisch aufgespaltene Spektren, so

daß das Auftreten eines magnetischen Übergangs unterhalb von Zimmertemperatur bestätigt wird. Aus einer Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate erhaltene Daten sind in Tab. 3.2 angegeben. Die Übergangstemperaturen wurden durch Messungen bei zwischengelegenen Temperaturen für TlFeS_2 auf 190(10) K und für $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ auf 90(5) K eingengt.

	TlFeS_2	$\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$
IV (295 K)	0,05(1)	0,27(1) mm/s
IV (100 K)	-	0,37(1) mm/s
IV (4,2 K)	0,05(1)	0,40(1) mm/s
QV (295 K)	0,53(1)	1,35(3) mm/s
QV (100 K)	-	1,52(2) mm/s
QV (4,2 K)	0,25(1)	- mm/s
HFF (4,2 K)	163(3)	201(4) kG

Tab. 3.2: Daten aus einer Anpassung von Mössbauerspektren für TlFeS_2 und $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$. Aufgeführt sind die auf $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ bezogene Isomerieverschiebung (IV), das magnetische Hyperfeinfeld (HFF) und die Quadrupolaufspaltung in den paramagnetischen bzw. die Verschiebung erster Ordnung in den magnetischen (4,2 K) Spektren (QV). Zu $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ist wegen der Stärke der Wechselwirkung keine Quadrupolververschiebung angegeben.

3.4.1 Analyse der Spektren von TlFeS_2

Das Tieftemperaturspektrum der Verbindung TlFeS_2 mit gestreckten Ketten (Abb. 3.5a) läßt sich gut unter Benutzung der gewöhnlichen Störungsrechnung erster Ordnung für die elektrische Quadrupolwechselwirkung (Gleichung 2.28) behandeln. Man findet eine Linienverschiebung ΔE_Q von $+0,25(1)$ mm/s, die der Hälfte der Aufspaltung im paramagnetischen Zustand, $0,53(1)$ mm/s, entspricht (Tab. 3.2). Für näherungsweise als sphärisch anzusetzendes Fe^{3+} , das sich in einer isolierten und ideal symmetrischen Kette aus Fe-S-Tetraedern befindet, sollte sich der Feldgradient bei tiefen Temperaturen kaum von dem bei Zimmertemperatur unterscheiden, es sollte keine Abweichung von Zylindersymmetrie auftreten, und die Hauptachse sollte mit der Kettenachse zusammenfallen. Unter den ersten beiden Bedingungen ergibt sich aus den Mössbauerdaten entweder $\theta = 35^\circ$ für $eQV_{zz} > 0$ oder $\theta = 90^\circ$ für $eQV_{zz} < 0$. In der realen TlFeS_2 -Umgebung weist die Kettenachse eine nur zweizählige Rotationssymmetrie auf, so daß die Hauptachse des Feldgradienten sowohl parallel als auch senkrecht zu ihr liegen könnte; vernachlässigbar kleine Abweichungen von der idealen Kettengeometrie wie auch eine Berechnung des Gitterbeitrages zum Feldgradienten für ionische Ladungen von +1, +3 und -2 für Tl, Fe und S deuten darauf hin, daß sie entlang der Kettenachse liegt. Um mit der mittels Neutronenstreuung erhaltenen magnetischen Ausrichtung senkrecht dazu (Abschnitt 3.3.1) verträglich zu sein, ist von den erwähnten Möglichkeiten dann diejenige mit $\theta = 90^\circ$ und $eQV_{zz} < 0$ zu wählen.

Diese Wahl wird durch die Andeutung von Verschiebungen höherer Ordnung im magnetischen Spektrum unterstützt (Abb. 3.5a), die sich in einer gegenüber der in erster Ordnung berechneten Anpassung verminderten Separation der inneren beiden Linien ausdrücken, während der Abstand für $eQV_{zz} > 0$

vergrößert sein sollte. (Um die Auswirkung der Korrekturen höherer Ordnung abzuschätzen, lassen sich die Abb. 6 und 11 der Arbeit /38/ für ein Verhältnis $R = 0,53 / 1,10 = 0,48$ (2.27) aus paramagnetischer Aufspaltung und Separation der Linien 2 und 3 oder 4 und 5 im magnetischen Spektrum hinzuziehen.) Bei TlFeS_2 mit gestreckten Ketten erhält man also $\frac{1}{2} eQV_{zz} = -0,53(1) \text{ mm/s}$ und unter Benutzung von $Q = +0,19 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ (Tab. 2.2) einen elektrischen Feldgradienten von $V_{zz} = -0,27 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2$, der entlang der Kettenachse liegt und keine merkliche Asymmetrie aufweist.

Für TlFeS_2 wird eine kleine positive Isomerieverschiebung von $0,05(1) \text{ mm/s}$ ¹ gefunden (Tab. 3.2), die etwas niedriger liegt als gewöhnlich für ionisches Fe^{3+} angegebene Werte (Abschnitt 2.2.2), die jedoch noch mit ihnen verträglich ist. Ebenso steht sie aber mit einem kovalenten oder metallischen Zustand für Fe im Einklang, wie er durch den reduzierten Wert des magnetischen Momentes nahegelegt wird (Abschnitt 3.3.2). In den Daten der Tab. 3.2 tritt die bei steigenden Temperaturen aufgrund thermischer Bewegungen zu erwartende Abnahme der Verschiebung nicht in Erscheinung; dies ist wahrscheinlich eine Folge der Vernachlässigung von Effekten höherer Ordnung bei der Datenanpassung.

Die für TlFeS_2 erhaltenen Hyperfeinparameter stimmen gut mit Ergebnissen von Mössbaueruntersuchungen an den verwandten Alkalimetallverbindungen überein /50/. So wurden aus Messungen an einem KFeS_2 -Einkristall ebenfalls $\eta \approx 0$ und ein negativer Wert von eQV_{zz} in Richtung der Kettenachse abgeleitet /51/, und so stehen das magnetische Hyperfeinfeld und das magnetische Moment bei KFeS_2 in dem gleichen Verhältnis, wie es hier erhalten wurde. Dieser Tatbestand läßt sich in einer gemeinsamen Hyperfein-

¹Angaben zur Isomerieverschiebung sind auf die $^{57}\text{Co(Rh)}$ -Quelle bei Zimmertemperatur bezogen.

kopplungskonstante für Fe^{3+} in tetraedrischer S-Koordination ausdrücken: Aus den Daten für KFeS_2 bei 77 K (215(5) kG /50/ und 2,37(3) μ_B /46/) erhält man 91(3) kG/ μ_B , während sich für TlFeS_2 88(3) kG/ μ_B (163(3) kG und 1,85(6) μ_B) bei 4,2 bzw. 16 K ergibt. Da die magnetische Richtung bei der K-Verbindung fast mit der Kettenachse zusammenfällt, bei der Tl-Verbindung jedoch senkrecht steht, stellt sich die Hyperfeinwechselwirkung als nahezu isotrop heraus, und sie sollte im wesentlichen dem durch Rumpfpolarisation erzeugten Kontakterm für sphärisches Fe^{3+} gleichgesetzt werden. Der Wert der Kopplungskonstante ist als typisch für Fe^{3+} in einer Festkörperumgebung anzusehen, er liegt aufgrund eines entgegenwirkenden 4s-Beitrages etwas unterhalb von für das freie Ion berechneten Werten wie beispielsweise 126 kG/ μ_B /36/ (Abschnitt 2.2.2).

3.4.2 Analyse der Spektren von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$

In den Mössbauerspektren der Verbindung $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ fallen überlagerte Beiträge von chemisch unterschiedlichen Fe-Atomen auf (Abb. 3.5b), die mit den äquivalenten Fe-Plätzen in einer Pnma-Kristallstruktur nicht vereinbar sind. Bei tiefen Temperaturen lassen sich drei Teilspektren unterscheiden: Neben einer magnetischen Hauptkomponente (59 %), deren Parameter in Tab. 3.2 angegeben sind, treten ein magnetisches Spektrum (27 %) mit einer eindeutig verschiedenen Isomerieverschiebung (+0,19(2) mm/s) und eine weniger gut definierte paramagnetische Komponente (14 %) mit ähnlicher Isomerieverschiebung und einer Quadrupolaufspaltung von 0,45(5) mm/s auf. Die letztgenannten Komponenten erinnern, abgesehen von der etwas höheren Isomerieverschiebung, an magnetisches beziehungsweise paramagnetisches TlFeS_2 (Abb. 3.5a), und die Entsprechung zu der in Röntgenuntersuchungen

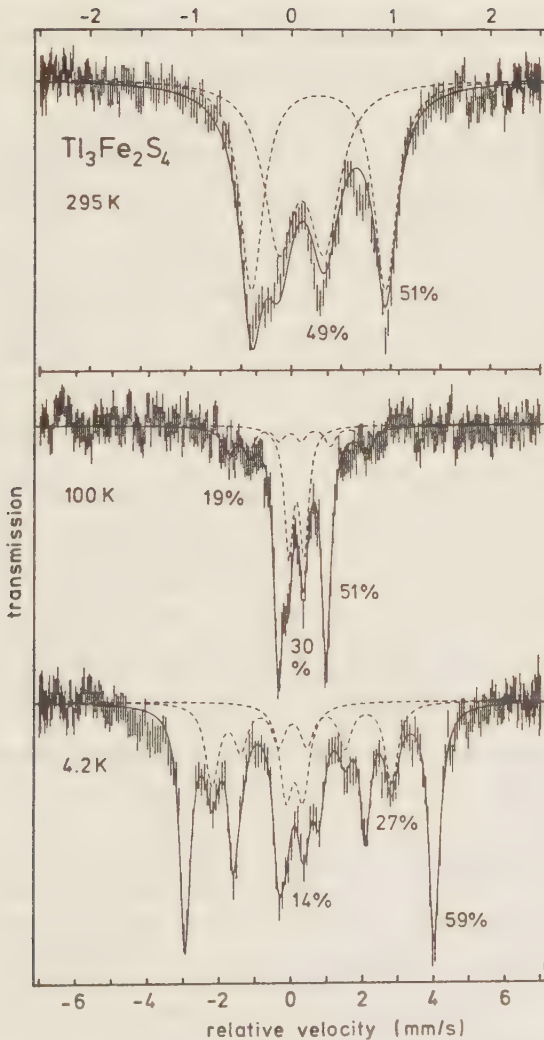


Abb. 3.5b: Mössbauerspektren von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ bei Zimmertemperatur, 100 K und 4,2 K; zusätzliche Beiträge (gestrichelt) werden auf einen teilweisen Abbau zu TlFeS_2 zurückgeführt. Die prozentualen Anteile sind angegeben; bei 100 K und 4,2 K ist die Hauptkomponente der Klarheit halber nicht gesondert eingezeichnet. Das 100 K-Spektrum wurde nicht mit derselben Probe aufgenommen.

beobachtbaren Zersetzung des $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ (Abschnitt 3.1) legt ihre Identifizierung mit Fe-haltigen Zwischen- oder Endprodukten einer Umwandlung nahe. Ein kleiner zusätzlicher magnetischer Beitrag um $-4,5 \text{ mm/s}$ ist der Verbindung TlFe_xS_2 mit Schichtstruktur zuzuordnen.

Die Identifizierung der überlagerten Mössbauerbeiträge mit verschiedenen Phasen wird dadurch bestätigt, daß die magnetische TlFeS_2 -ähnliche Komponente auch in dem bei 100 K aufgenommenen Spektrum auftritt, wo die Hauptphase bereits paramagnetisch ist (Abb. 3.5b). Aus den Spektren ist zu entnehmen, daß die magnetische Hauptkomponente in das äußere Dublett bei Zimmertemperatur übergeht; für diese entsprechenden Intensitäten läßt sich mit fortschreitendem Zerfall der Probe eine parallel verlaufende Abnahme feststellen. Es ist daher davon auszugehen, daß allein die jeweiligen Hauptkomponenten der Mössbauerspektren die Phase $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ betreffen. Ihr Erscheinungsbild ist dem der kürzlich für das Natriumselenid $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Se}_4$ veröffentlichten Spektren /12/ sehr ähnlich, und die sich wiederholt ergebenden einkomponentigen Spektren, die mit einer Pnma-Kristallstruktur im Einklang stehen, bestätigen für die gefalteten Ketten das Vorliegen einer metallischen Delokalisation mit äquivalenten Fe-Atomen in einem mittleren Valenzzustand.

Ein gegenüber der anfänglichen Röntgencharakterisierung und den Ergebnissen der Neutronenbeugung beträchtlich erhöhter Gehalt an TlFeS_2 -ähnlichen Fremdphasen in allen für Mössbaueruntersuchungen präparierten Proben deutet darauf hin, daß die chemische Zersetzung von $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ durch die notwendige Zerkleinerung oder die andauernde Berührung feiner Körner mit dem Trägermaterial (Silikonfett) stark beschleunigt wird.

Die verhältnismäßig starke Quadrupolwechselwirkung macht bei der Verbindung mit gefalteten Ketten eine Analyse erforderlich, die über die zu

(2.28) führende Behandlung in erster Ordnung hinausgeht.¹ Ein Vergleich der mittels einer Anpassung unabhängiger Lorentz-Kurven aus dem Tieftemperaturspektrum entnommenen Linienlagen (-2,93, -1,59, -0,32, 0,80, 2,09 und 4,04 mm/s, jeweils etwa $\pm 0,02$ mm/s) mit den theoretischen Diagrammen aus der Arbeit /38/ läßt Lösungen in der Nähe von $\eta = 0$ und $\theta \approx 40^\circ$ bei $eQV_{zz} > 0$ oder $\theta \approx 60^\circ$ bei $eQV_{zz} < 0$ vermuten. (Eine Abschätzung ergibt mit der Quadrupolaufspaltung bei 100 K das Verhältnis $R = 1,52 / 1,28 = 1,19$ /38/.) Eine von den genannten Werten ausgehende numerische Parameteroptimierung, bei der $\sqrt{1 + \eta^2/3} \cdot eQV_{zz}/2$ auf dem Wert bei 100 K festgehalten wurde, führt auf $\theta = 49^\circ$ und eine beträchtliche Asymmetrie von $\eta = 0,50$ bei $\varphi = 0^\circ$ ($eQV_{zz}/2 = +1,46$ mm/s) bzw. auf $\theta = 66^\circ$ und eine vernachlässigbare Asymmetrie ($eQV_{zz}/2 = -1,52$ mm/s). Im folgenden werden Argumente für die Lösung zu positiven eQV_{zz} angeführt werden. Es ergeben sich aber in beiden Fällen nahezu die gleichen Werte für die Isomeriever-schiebung (0,40 mm/s) und die magnetische Aufspaltung (6,46 mm/s), die auch in Tab. 3.2 angegeben sind. (Die Werte unterscheiden sich merklich von den direkt aus den Linienlagen zu entnehmenden.)

Es sollte angemerkt werden, daß die magnetische Richtung und der Asymmetrieparameter des Feldgradienten, die auf diese Weise bestimmt wurden, empfindlich von der Linearität der Geschwindigkeitsskala abhängen und ihre Fehler daher schwer anzugeben sind. Die Streuung der aus verschiedenen Spektren gewonnenen Ergebnisse erlaubt für θ eine Unsicherheit von $\pm 2^\circ$ und für η eine solche von $\pm 0,1$ anzugeben.

Aus Tab. 3.2 ist eine deutliche Zunahme der Quadrupolaufspaltung mit fallender Temperatur zu entnehmen (1,35(3) bzw. 1,52(2) mm/s bei 295 und 100 K), die einer Verschiebung von Fe^{3+} - zu Fe^{2+} -artigem Verhalten ent-

¹Das hier benutzte Verfahren ist im Anhang 7.1 näher beschrieben.

spricht und einen wesentlichen elektronischen Beitrag zum Feldgradienten in $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ nahelegt. Die Isomerieverschiebung liegt gut zwischen den für Fe^{3+} (+0,05 mm/s bei TlFeS_2) und Fe^{2+} (etwa +0,6 mm/s bei kubischem FeS vom Zinkblendtyp /48/) typischen Werten; ihr Temperaturgang (0,27(1), 0,37(1) und 0,40(1) mm/s bei 295, 100 und 4,2 K) entspricht dem, was aufgrund thermisch bedingter quadratischer Dopplerverschiebungen zu erwarten ist.

3.4.3 Interpretation im Hinblick auf die elektronische Struktur

Die für die Verbindungen mit gestreckten und gefalteten Ketten auf charakteristische Weise verschiedenen Hyperfeinparametererfordern eine gemeinsame Deutung, die eine metallische Delokalisation zur Grundlage hat, wie sie sich in den reduzierten magnetischen Momenten (Abschnitt 3.3) und in einem mittleren Valenzzustand bei den gefalteten Ketten äußert. Das Vorliegen metallischer Fe-3d-Bänder sowie einer beträchtlichen Fe-Fe-Wechselwirkung wird durch die in Kapitel 5 beschriebenen Bandstrukturrechnungen für die Schichten kantenverknüpfter Fe-S-Tetraeder in dem tetragonalen Monosulfid auch direkt bestätigt. Für die hier betrachteten Verbindungen läßt sich eine Interpretation wie folgt geben.

Im Fall der Verbindungen mit linearen Ketten wie KFeS_2 oder TlFeS_2 mit einer formalen Fe-Valenz von +3 ist von einer kubischen $3d^5$ -Konfiguration auszugehen, in der die e-Orbitale durch die tetraedrische Fe-S-Bindung stabilisiert werden; hierbei wird ohne Abweichungen von der tetraedrischen Symmetrie kein elektrischer Feldgradient auftreten. Diese Orbitalkonfiguration unterliegt zum einen Energieverschiebungen, die durch Fe-Fe-Bindung verursacht werden, und zum anderen einer durch den Gitter-

beitrag zum Feldgradienten erzeugten Polarisation, die ebenfalls im wesentlichen von den Fe-Ionen in den beiden benachbarten Tetraedern hervorgerufen wird. Wird die z-Koordinate entlang der Kettenachse gewählt, so läßt sich in Entsprechung zu Ergebnissen für das tetragonale Monosulfid (Abschnitt 5.3.1) vermuten, daß die Fe-Fe-Bindung in erster Linie zu einer Aufspaltung des $(3z^2 - r^2)$ -Orbitals und einem Besetzungsüberschuß für das komplementäre $(x^2 - y^2)$ -Orbital führt, was ein positives V_{zz} zur Folge hat. Aufgrund des Gitterbeitrages ist eine Umbesetzung der Orbitale an der Fermikante zu erwarten, durch die die Sternheimer-Polarisation der abgeschlossenen Schalen ("antishielding") überkompensiert wird, wobei der effektiv wirksame Faktor $(1 - \gamma)$ von der Größenordnung ~ 10 sein sollte (Abschnitt 5.3.1). Der Gitterbeitrag wird im Gegensatz zur Auswirkung der Fe-Fe-Bindung dann zu $V_{zz} < 0$ führen, und aus einem experimentell beobachteten negativen Gesamtwert ist zu folgern, daß die auf den Gitterbeitrag zurückzuführende Polarisation überwiegt.

Die wesentlich stärkere Quadrupolaufspaltung im Fall der Verbindungen mit gefalteten Ketten wie $Tl_3Fe_2S_4$ sollte als Ausdruck eines von vorneherein nicht-sphärischen Atoms aufgefaßt werden, bei dem ein überschüssiges Orbital durch die Abweichung von kubischer Umgebungssymmetrie stabilisiert wird; als eindeutiges Beispiel dafür läßt sich $3d^6 - Fe^{2+}$ in dem orthorhombisch verzerrten Monosulfid vom Zinkblendetyp ansehen /48/. Bei der hier betrachteten Tl-Verbindung wird eine solche Interpretation dadurch gestützt, daß die gefundene Quadrupolaufspaltung, die die Hälfte des für voll ausgeprägtes Fe^{2+} typischen Wertes (etwa 3 mm/s /33/) ausmacht, einem halben Überschußelektron entspricht, wie es bei einer formalen Valenz von +2,5 zu erwarten ist. Die Temperaturvariation der Quadrupolaufspaltung stellt sich dann als thermische Anregung aus dem stabilisierten Orbital in unbesetzte Zustände dar, deren Energieseparation etwa 0,1 eV be-

tragen sollte.

Bei einer nur geringen Spinaufspaltung, wie sie den kleinen Momentwerten entspricht, werden die e-Orbitale größtenteils besetzt sein, und eine ausgeprägte Asymmetrie ist nur für die t_2 -Mannigfaltigkeit zu erwarten; dies wird auch durch die Geometrie der gefalteten Fe-S-Ketten nahegelegt (Abb. 3.4), die an den Knickstellen eine Überlagerung von t_2 -Orbitalen zuläßt. Die Faltung hat eine Unterscheidung bei den zur lokalen Kettenachse normalen Richtungen zur Folge, und diese Richtungen sollten bei der üblichen Koordinatenwahl in tetraedrischer Umgebung zu $x+y$ und $x-y$ gewählt werden, d.h. in der Ebene und senkrecht zu der Ebene, die durch die Fe-Orte in der Kette festgelegt wird. Der nicht-sphärische Beitrag kann nun entweder dem $(xz+yz)$ - oder dem $(xz-yz)$ -Orbital zugeschrieben werden, die der vorliegenden Symmetrie angepaßt sind. Da jedes der beiden eine Hauptkomponente des Feldgradienten von $+\frac{4}{7}|e|<r^{-3}>$ mit sich bringt (Abschnitt 2.2.2), ist von den Mössbauerparametersätzen derjenige mit positivem V_{zz} zu nehmen. Bei dieser Lösung stimmt der experimentell erhaltene Winkel der Hauptachse zu der Spinrichtung parallel zur a-Achse (49°) hinreichend gut mit dem Winkel überein, den die a-Achse mit der genannten Ebene bildet (53°), so daß das überschüssige Orbital dasjenige sein sollte, das senkrecht zu dieser Ebene steht.

Die Interpretation ließe sich weiterführen, indem über die bei den linearen Ketten angeführte Polarisation eine Asymmetrie des Feldgradienten einbezogen wird, doch sollten hier die Grenzen solch einfacher Modellvorstellungen erreicht sein. Es bleibt anzumerken, daß die hier getroffene Folgerung einer zusätzlichen Fe-Fe-Wechselwirkung durch t_2 -Überlappung mit dem Ergebnis einer außergewöhnlichen ferromagnetischen Spinkopplung an den Knickstellen der gefalteten Ketten (Abschnitt 3.3.4) im Einklang steht.

Bei einer ausgeprägten Abweichung von einer sphärischen Fe-Orbitalkonfiguration in $\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ sind neben der Fermi-Kontaktwechselwirkung auch Bahnmoment- und Dipol-Beiträge zum magnetischen Hyperfeinfeld zu erwarten. So übertrifft die experimentell gefundene Kopplungskonstante mit $134(18) \text{ kG}/\mu_B$ ($201(4) \text{ kG}$ bei $1,5(2) \mu_B$) den isotropen Wert für $3d^5 - \text{Fe}^{3+}$ in den Verbindungen mit gestreckten Ketten denn auch deutlich, und die Annahme zusätzlicher Feldbeiträge erscheint auch im Hinblick auf eine mögliche valenzbedingte Änderung des Fermi-Feldes gerechtfertigt. Es ist in diesem Zusammenhang aufschlußreich, das Monosulfid vom Zinkblendetyp mit dem extremen und gut dokumentierten Wert von $42 \text{ kG}/\mu_B$ (145 kG bei $3,45 \mu_B$) anzuführen /48/.

Bei einer nicht-sphärischen Elektronenkonfiguration ist ferner eine beträchtliche magnetische Anisotropie (etwa in Form lokaler leichter Richtungen) anzunehmen, die eine Beeinflussung der magnetischen Struktur erwarten läßt, da sie für die Geometrie der gefalteten Ketten mit einer streng kollinearen Spinanordnung im Widerspruch stehen sollte. Die ähnlichen Mössbauerspektren zu den strukturgleichen Natriumverbindungen legen für diese - unabhängig von der Vermutung einer unterschiedlichen magnetischen Struktur (Abschnitt 3.3.4) - eine entsprechende Elektronenkonfiguration (einschließlich des Winkels θ) nahe, und die gleiche Anisotropie sollte für die kleinen magnetischen Gesamtmomente verantwortlich sein, die hier unterhalb der Ordnungstemperatur beobachtet werden /12/.

3.5 Resümee

Die Ergebnisse der gegenwärtigen magnetischen Charakterisierung der Phasen mit gestreckten (TlFeS_2) und gefalteten ($\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$) Kettengerüsten im ternären Tl-Fe-S-System können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Es werden für Fe recht kleine magnetische Momente von $1,85(6)$ und $1,5(2) \mu_B$ gefunden, die wesentlich niedriger liegen als die bei zinkblendeähnlichen Sulfiden anzutreffenden Werte.
- Eine starke antiferromagnetische Austauschkopplung innerhalb der Ketten hat für die Verbindung mit gestreckten Ketten betont eindimensionale magnetische Eigenschaften zur Folge, doch liegen an den Knickstellen der gefalteten Ketten offenbar ferromagnetische Kopplungen vor.
- Es treten magnetische Übergänge bei $190(10)$ bzw. $90(5)$ K auf, die für die darunter gelegenen Temperaturen zu einem dreidimensional geordneten antiferromagnetischen Zustand führen.

Die erhaltenen Ergebnisse ergänzen die zuvor aus Untersuchungen der strukturverwandten Alkalimetallverbindungen bekannt gewordenen; sie lassen sich als charakteristisch für kettenförmige Gerüste ansehen, die aus kantenverknüpften Fe-S-Tetraedern aufgebaut sind.

Die magnetischen Eigenschaften finden ihren Ursprung in der elektronischen Struktur. Hier erlauben die Hyperfeindaten, aus den Mössbauermessungen ein zufriedenstellendes Bild von der Bindungsumgebung und Elektronenkonfiguration des Fe zu gewinnen:

- Ein mittlerer Valenzzustand für die gefalteten Ketten sowie die beträchtlich höheren magnetischen Momente bei den Verbindungen vom Zink-

blendetyp, in denen die Fe-S-Tetraeder lediglich über die Ecken verknüpft sind, weisen auf eine metallische Fe-Fe-Delokalisation in den Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern hin. Das Auftreten direkter Fe-Fe-Wechselwirkungen bietet eine Erklärung für die allgemein starke Strukturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften tetraedrischer Eisensulfide.

- Die Mössbauerergebnisse zeigen für die gefalteten Ketten ein ausgeprägt nicht-sphärisches $\text{Fe}^{2,5+}$ (stabilisiertes Zusatzorbital), während bei den gestreckten Ketten ein magnetisch isotropes Fe^{3+} beobachtet wird; die Fe-S-Bindung ist demnach als vorwiegend ionisch anzusehen. Dies entspricht auch einer für das zinkblendartige Monosulfid gegebenen Deutung, nach der sich die elektronischen Eigenschaften gleichermaßen durch die Annahme "guter" Fe^{2+} -Ionen bei nur geringer Kovalenz erklären ließen /48/.

Bei der elektronischen Charakterisierung der Phasen mit tetraedrischen Fe-S-Gerüsten kommen somit zwei gegensätzliche Gesichtspunkte zum Tragen.

4. UNTERSUCHUNG DER PHASEN TlFe_xS_2 MIT SCHICHTSTRUKTUR

4.1 Probenherstellung und -charakterisierung

Die nicht-stöchiometrischen Zusammensetzungen TlFe_xS_2 wurden für $x = 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7$ und $1,8$ wie die Verbindungen mit Kettenstruktur (Abschnitt 3.1) durch Synthese in Quarzampullen und rasche Abkühlung der Schmelze hergestellt.¹ Das erhaltene Material setzte sich hier aus dunkel glänzenden Plättchen zusammen, welche sich für die niedrigeren Konzentrationen x - wie auch in /7/ erwähnt - als duktil und leicht spaltbar herausstellten, wohingegen sie sich für $x = 1,6$ und $1,8$ als hart und spröde erwiesen. In Guinier-Aufnahmen zeigte sich, daß die pulverisierten Proben im wesentlichen aus der beabsichtigten Phase mit Schichtstruktur bestanden.

Was die hier betrachteten Verbindungen betrifft, muß ein Punkt des Herstellungsverfahrens hervorgehoben werden: Obwohl die Wichtigkeit einer Wärmebehandlung der Proben (etwa bei 120°C für 14 Tage /14/) herausgestellt wurde /7/, sind die Messungen direkt an den abgeschreckten Proben ausgeführt worden. Dies erlaubte einerseits, während einer anfänglichen Zeit nach der Präparation (der ersten Monate) Änderungen des experimentellen Verhaltens zu beobachten, die als Einstellung eines Gleichgewichts bei Zimmertemperatur aufzufassen sind; es hatte aber auch zur Folge, daß die meisten Proben schließlich aus einer Mischung benachbarter Konzentrationen bestanden oder eine nur unvollständige Leerstellenordnung aufwiesen. Eine Wärmebehandlung der Proben ist aber gleichfalls mit Gefahren

¹Die Synthese erfolgte am Institut für anorganische Chemie I durch Herrn Dr. Ch. Platte.

verbunden, wie ein irreversibler Anstieg der magnetischen Suszeptibilität bei $x = 1,8$ (Abschnitt 5.2) bezeugt, der eine chemische Zersetzung nicht weit oberhalb von Zimmertemperatur (150°C) anzeigt.

Die anfänglich beobachtete Variation der Probeneigenschaften war im Suszeptibilitätsverhalten recht ausgeprägt, in Neutronenbeugungsdiagrammen traten kleinere Intensitätsveränderungen auf, und auch beim magnetischen Übergang in den Mössbauerspektren wurden Unterschiede festgestellt. Die in den folgenden Abschnitten angeführten experimentellen Daten geben einen mehr oder weniger im Gleichgewicht befindlichen späteren Probenzustand wieder.

Bezüglich der Langzeitstabilität der in Schnappdeckelgläsern unter Atmosphärenbedingungen aufbewahrten Pulverproben mit Schichtstruktur wurden folgende Beobachtungen gemacht: Bei der Zusammensetzung mit $x = 1,4$ war im ersten Jahr nach der Herstellung ein Suszeptibilitätsanstieg festzustellen, und danach aufgenommene Neutronenstreu- und Mössbauerdaten ließen wesentliche Beiträge von Magnetit (Fe_3O_4) und etwas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erkennen, die einer Ausscheidung von Fe bei anschließender Oxydation an Luft zuzuschreiben sind. Die verbleibende Hauptphase unterschied sich nur unwesentlich von der Zusammensetzung mit $x = 1,3$, und diese Probe ist von der weiteren Betrachtung daher ausgeschlossen. Für die Konzentration $x = 1,7$ hatte zwei Jahre nach der Herstellung eine Umwandlung stattgefunden, die sich in diffusen und aufgespaltenen Röntgenreflexen äußerte; sie sollte als Dissoziation in benachbarte Phasen einschließlich der mit $x = 1,5$ aufzufassen sein. Wenn in den Folgeabschnitten Daten angegeben sind, beziehen sie sich auf den vorherigen Probenzustand.

Unter den genannten Bedingungen stellten sich die übrigen TlFe_xS_2 -Verbindungen (für $x = 1,3, 1,5, 1,6$ und $1,8$) - von einem etwas erhöhten Gehalt

an Verunreinigungen abgesehen - über einen Zeitraum von zwei Jahren, in dem die Messungen vorgenommen wurden, als im wesentlichen beständig heraus.

Bei der Probe mit $x = 1,8$ ist aus dem Vorliegen nicht umgesetzten Eisens, das sich in einer erhöhten magnetischen Suszeptibilität äußert (Abschnitt 4.2.2) und auch durch Neutronenbeugung nachgewiesen wurde (Abschnitt 4.3.1), zu folgern, daß die obere Grenzkonzentration des Bereiches tetragonalen Phasen nahe bei $x = 1,8$ liegt, wie es von Zabel und Range /7/ mitgeteilt wurde.

4.2 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität der Proben wurde wie bei den Verbindungen mit Kettenstruktur (Abschnitt 3.2) in einer Faraday-Waage bei einem angelegten Feld von 1 T (10 kG) bestimmt, die Messungen wurden hier aber auf den Bereich oberhalb Zimmertemperatur ausgedehnt.¹

4.2.1 Die Suszeptibilität unterhalb von Raumtemperatur

In Abb. 4.1 a ist für zwei repräsentative Konzentrationen aus der TlFe_xS_2 -Serie die molare Suszeptibilität unterhalb von Zimmertemperatur dargestellt. Wie auch bei den Kettenstrukturen (Abschnitt 3.2) zeigen die kleinen Suszeptibilitätswerte von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$ eine weitgehende Kompensation magnetischer Momente an, und ebenso weist der typische,

¹Die Messungen bei erhöhten Temperaturen wurden am Institut für anorganische Chemie I durch Herrn H. Espey ausgeführt.

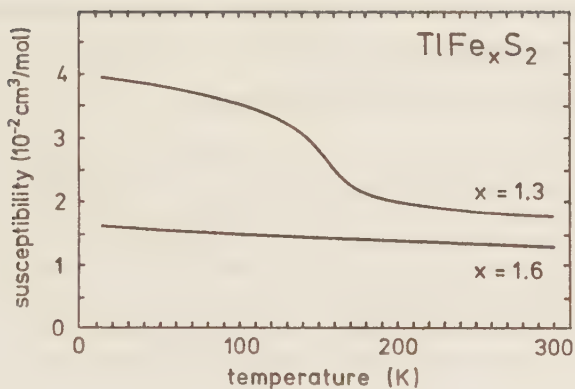


Abb. 4.1a: Die molare magnetische Suszeptibilität von TlFe_xS_2 für $x = 1,3$ und $1,6$ unterhalb von Zimmertemperatur in einem äußeren Feld von 1 T (10 kG). Ein Mol ist zu einer Formeleinheit TlFe_xS_2 angesetzt.

hier durch den Fall $x = 1,6$ verkörperte Verlauf nur eine leichte Abnahme auf, ohne Anzeichen eines magnetischen Überganges. Es macht jedoch die untere Grenzzusammensetzung mit $x = 1,3$ eine Ausnahme, indem bei ihr eine Suszeptibilitätsänderung von $2 \cdot 10^{-2}$ auf $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$ unterhalb von 150 K auftritt, die sich über einen ungefähren Temperaturbereich von 40 K erstreckt. (Ein Mol ist hier zu einer Formeleinheit TlFe_xS_2 angesetzt.)

Im Anschluß an die Herstellung trat für die meisten der Proben ein mehr oder weniger ausgeprägter derartiger stufenförmiger Übergang (oder nur ein kleiner Buckel) bei 150 K auf, doch erwies dieser sich nur in dem Fall $x = 1,3$ als beständig, wie es aus Abb. 4.1a für den späteren Probenzustand zu ersehen ist. Für $x = 1,6$ und $1,7$ war das Verschwinden der anfänglichen Stufe nach einigen Monaten von einer beträchtlichen Abnahme

der Suszeptibilität begleitet; schließlich ergaben sich für $x = 1,5, 1,6$ und $1,7$ dann Werte um $1 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Diese sind von einer Größenordnung, die auch für bekannte Beispiele zweidimensionaler Antiferromagnete wie RbFeF_4 ($0,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$) /52/ und BaFeF_4 ($1,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$) /53/ gefunden wurde.

Der Suszeptibilitätsübergang bei den Phasen mit Schichtstruktur läßt vermuten, daß unterhalb von 150 K ein magnetisch geordneter Zustand mit einer unvollständigen Kompensation antiferromagnetischer Momente erreicht wird; aus der Suszeptibilitätsstufe für $x = 1,3$ ergibt sich dann ein Restmoment von $0,02 \mu_B$ pro Fe-Atom. Wenn man von dem Vorliegen einer langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen ausgeht, so sollte ein Restmoment in den nicht voll mit Fe besetzten Phasen eine Leerstellenverteilung anzeigen, die zu einem der antiferromagnetischen Teilgitter in Beziehung steht. (Ein Ungleichgewicht zwischen den Teilgittern könnte direkt durch einen Leerstellenüberschuß in einem Teilgitter oder indirekt durch den Einfluß der Leerstellen auf Nachbarmomente hervorgerufen werden.) Eine solche langreichweitige Leerstellenordnung erscheint für die untere Grenzkonzentration $x = 1,3$ aber sehr unwahrscheinlich, und sie läßt sich auch nicht mit anderen experimentellen Ergebnissen in Verbindung bringen. Das Auftreten eines Restmomentes wäre dann einem unabhängigen "Einfrieren" nicht kompensierter lokaler antiferromagnetischer Bereiche ("Cluster") zuzuschreiben, und diese Annahme wird sowohl durch Neutronenstreuung (Abschnitt 4.3.5) als auch durch Mössbauerergebnisse (Abschnitt 4.4.4) bestätigt. Sie ist weiterhin mit der beobachteten Verbreiterung des Überganges verträglich, die einen Gegensatz zu dem scharfen Einsetzen bei der ferrimagnetischen Verbindung $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit Kettenstruktur bildet, in der ein vergleichbares Moment auftritt /12/.

Interessanterweise wurde bei dem gemischten Kupferselenid $\text{TlFe}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_2$ für viel niedrigere Fe-Konzentrationen ($0,1 \leq x \leq 0,45$) und mit viel größeren Momenten von bis zu $3 \mu_B$ pro Fe-Atom ein ähnlicher Übergang um 65 K beobachtet /54/ (es sei hier von einwertigem unmagnetischem Cu^+ ausgegangen, wie es in TlCu_2Se_2 vorliegt /55/). Das miktomagnetische Verhalten dieses Systems (ein ungeordnetes "Einfrieren" magnetischer Cluster) ist auf widerstreitende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückgeführt worden, die zu magnetischer Frustration Anlaß geben. Die großen Restmomente lassen sich leicht mit einem Unterschied in den Clustergrößen erklären, der von der unterschiedlichen magnetischen Konzentration herrührt: Während bei den niedrigen Fe-Gehalten des Kupferselenids (5 % bis 23 %) vereinzelte Momente und Gruppen von nur wenigen Spins vorherrschen, deutet der Momentwert für das Sulfid mit $x = 1,3$ (65 %) auf durchschnittliche Cluster einer Größenordnung von 100 Spins hin. Trotz dieses großen Unterschieds scheint das "Einfrieren" aber in recht ähnlicher Weise vor sich zu gehen und nicht durch eine Perkolationsgrenze beeinflusst zu sein.

Bei den hier betrachteten Sulfiden läßt sich das Verschwinden der anfänglichen Suszeptibilitätsstufe für die meisten Konzentrationen nun auf natürliche Weise als Abbau anfänglicher Inhomogenitäten durch Diffusion bei Zimmertemperatur deuten. Der Ausgleich sollte regelmäßiger (und möglicherweise geordnete) Leerstellenverteilungen zur Folge haben, die enger verkoppelte und besser kompensierte magnetische Netzwerke ermöglichen.

4.2.2 Die Suszeptibilität von $\text{TlFe}_{1,8}\text{S}_2$ oberhalb von Raumtemperatur

Abb. 4.1b zeigt das Ergebnis einer Messung der molaren Suszeptibilität für die obere Grenzzusammensetzung $\text{TlFe}_{1,8}\text{S}_2$ oberhalb von Zimmertemperatur. Es fällt zunächst auf, daß ein vergleichsweise hoher Untergrundbeitrag bei 300 K noch vorlag, als die Suszeptibilität der anderen Zusammensetzungen schon auf etwa $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$ abgefallen war (Abb. 4.1a). Nach den Neu-

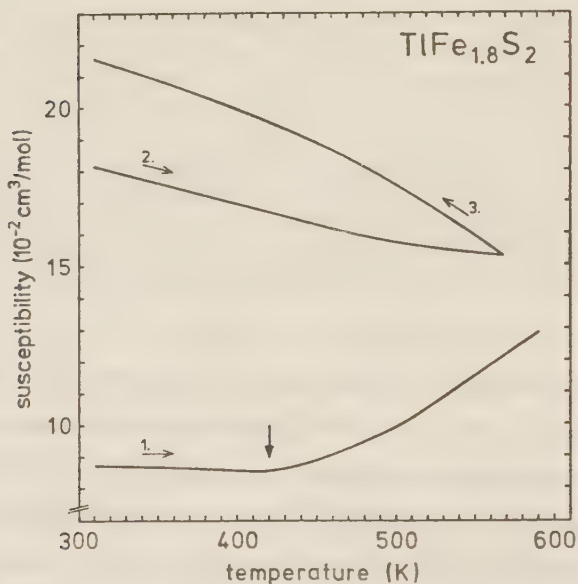


Abb. 4.1.b: Die molare magnetische Suszeptibilität von $\text{TlFe}_{1,8}\text{S}_2$ oberhalb von Zimmertemperatur in einem äußeren Feld von 1 T (10 kG); bei Temperaturen über 420 K tritt eine irreversible Zunahme auf. Die numerierten Pfeile geben den Meßablauf an. Ein Mol ist zu einer Formeleinheit $\text{TlFe}_{1,8}\text{S}_2$ angesetzt.

tronenbeugungsdaten (Abschnitt 4.3.1) sollte der Zusatzbeitrag auf das Vorliegen ferromagnetischen metallischen Eisens zurückzuführen sein; für $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$ berechnet man dann, daß er 3,6 % des nominellen Fe-Gehaltes der Probe ausmacht. Aus Abb. 4.1b ist ferner zu entnehmen, daß der Versuch, die Messung nach höheren Temperaturen hin auszudehnen, oberhalb von 420 K zu einer irreversiblen Suszeptibilitätszunahme führte, für die sich nachher zeigte, daß sie mit Veränderungen im Röntgen-Beugungsbild verbunden war. Dieses Ergebnis offenbart eine chemische Zersetzung der $\text{TlFe}_{1,8}\text{S}_2$ -Probe, die anzunehmenderweise durch Ausscheidung von Eisen verursacht wird ($T_C = 1043 \text{ K}$), welches anschließend an der Luft oxydiert ($T_C = 858 \text{ K}$ für Fe_3O_4).

4.3 Neutronenstreuemessungen

Näheres zur Meßapparatur und dem Verfahren der Auswertung findet sich in Abschnitt 2.1.4.

4.3.1 Merkmale der Raumtemperatur-Beugungsdiagramme

Wie es sich bei einer gemeinsamen Struktur vom ThCr_2Si_2 -Typ erwarten läßt, weisen die bei Raumtemperatur aufgenommenen Neutronen-Beugungsdiagramme der TlFe_xS_2 -Phasen mit Schichtstruktur ($x = 1,3, 1,5, 1,6, 1,7$ und $1,8$) im Überblick eine große Ähnlichkeit auf (Abb. 4.2), und es lassen sich alle größeren Reflexe anhand der zugehörigen tetragonalen $I4/\text{mmm}$ -Zelle indizieren. Eine nähere Betrachtung zeigt aber auch charakteristische Unterschiede. So fallen neben den zu erwartenden kleineren Reflexverschiebungen und Intensitätsänderungen mit der Fe-Konzentration

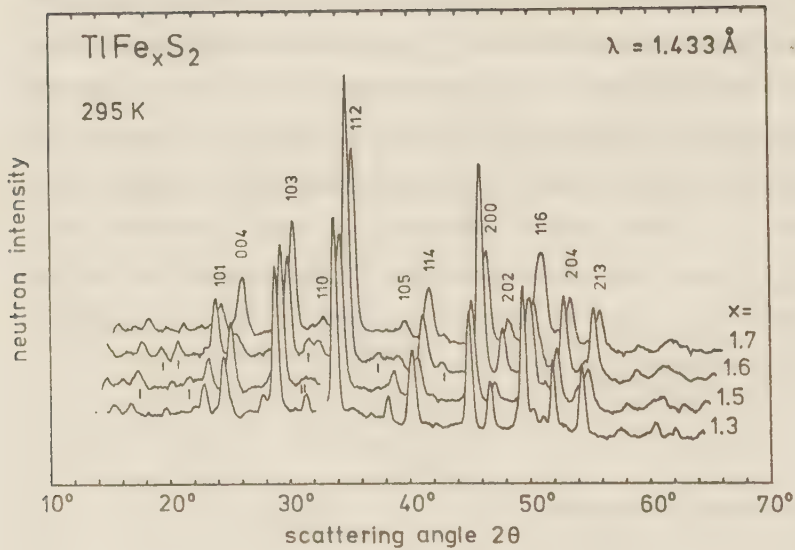


Abb. 4.2a: Neutronenbeugungsdiagramme für TlFe_xS_2 mit $x = 1,3, 1,5, 1,6$ und $1,7$ bei Zimmertemperatur; die Hauptreflexe sind anhand der I 4/ mmm -Subzelle indiziert. Bei $x = 1,5$ und $1,6$ zeigen Überstrukturreflexe (markiert) eine Leerstellenordnung an. Die hinteren Kurven sind um jeweils $0,5^\circ$ versetzt.

- für $x = 1,5$ eine einheitliche Verbreiterung der Reflexe (h, k, l) mit $h \cdot k \neq 0$,
- für $x = 1,5$ und $1,6$ zwei unterschiedliche Gruppen schwacher zusätzlicher Überstrukturreflexe bei ansonsten sehr ähnlichen Untergrundbeiträgen und
- für $x = 1,6$ bis $1,8$ eine in den Reflexen $(0, 0, 4)$, $(1, 1, 4)$ und $(1, 1, 6)$ mit großem Index l merkbare, großenteils unsymmetrische Verbreiterung

auf.

Die durchgehend auftretenden kleineren Untergrundreflexe lassen sich allgegenwärtigen Verunreinigungen zuordnen, unter denen Eisenoxyde wie Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetit (Fe_3O_4) zu vermuten sind. Bei der Konzentration $x = 1,8$ ist jedoch ein gänzlich neuer Beitrag zu erkennen (Abb. 4.2b),

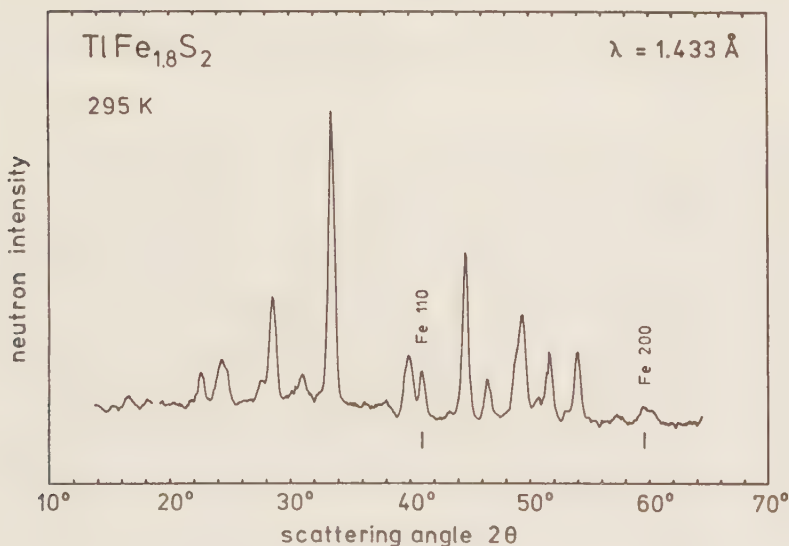


Abb. 4.2.b: Neutronenbeugungsdiagramm für $\text{TlFe}_{1,8}\text{S}_2$ bei Zimmertemperatur; in den markierten Reflexen zeigt sich nicht umgesetztes kubisch-raumzentriertes Fe-Metall.

den man leicht als kubisch-raumzentriertes metallisches Eisen mit den Reflexen $(0, 1, 1)$ und $(0, 0, 2)$ im erfaßten Streuwinkelbereich identifizieren kann. Aus den Reflexintensitäten berechnet sich der Anteil metallischen Eisens - in befriedigender Übereinstimmung mit den aus Suszeptibilitätsdaten erhaltenen 3,6 % (Abschnitt 4.2.2) - zu 4,4 % des Gesamtgehaltes an Fe, so daß die für die tetragonale Phase tatsächlich verblei-

bende Konzentration x sich auf $1,73(1)$ ¹ beläuft. Wie noch näher ausgeführt wird, ist aus der Reflexverbreiterung bei der tetragonalen Phase aber auf eine weitere Phasentrennung zu schließen, und es sollte der fehlende Fe-Anteil hauptsächlich einer eisenarmen Zweitphase zugeschrieben werden, welche neben einer Hauptphase mit einer Konzentration nahe des nominellen Wertes $x = 1,8$ auftritt.

4.3.2 Diskussion für den Konzentrationsbereich $1,6 < x < 1,8$

Es sei zuerst die Verbreiterung der Reflexe mit hohem Index l im oberen Konzentrationsbereich ($x \geq 1,6$) erörtert, hinter der sich eine gemeinsame Ursache vermuten läßt. Das Fehlen einer Abhängigkeit von der Stöchiometrie und veränderliche Gewichte in den asymmetrischen Reflexen sind schlecht mit einer überstrukturbedingten Zellverzerrung in Verbindung zu bringen, sondern deuten vielmehr auf nebeneinander vorliegende Phasen mit unterschiedlichen Gitter-Konstanten - insbesondere unterschiedlichen c -Achsen - hin. Die Gewichte verschieben sich bei zunehmendem Fe-Gehalt, wie leicht für den $(1, 1, 6)$ Reflex nachzuweisen ist, von einer rechtsseitigen Schulter bei $x = 1,6$ über eine nur geringe Asymmetrie bei $x = 1,7$ zu einer linksseitigen Schulter bei $x = 1,8$, so daß von der Bevorzugung einer kürzeren c -Achse für höhere x auszugehen ist.

Bei den nebeneinander beitragenden Phasen sollte es sich um diejenigen handeln, die Zabel und Range /7/ als "Tetragonal A" (später als "Orthorhombisch II" /14/) und als "Tetragonal B" bezeichnet haben und die von

¹Die in Klammern beigefügten Ziffern geben eine Unsicherheit in der letzten Stelle an.

ihnen nach einer erschöpfenden Wärmebehandlung für die Konzentrationen $x = 1,6$ und $x \geq 1,65$ getrennt erhalten wurden. Die Röntgendaten der homogenen Verbindungen zeigen denn auch für den Phasenbereich B hoher Konzentration eine nahezu konstante, aber um 1 % verkürzte c-Achse /7/; dieser Verkürzung entspricht eine Verschiebung des (1, 1, 6)-Neutronenreflexes bei $2\theta = 50^\circ$ um etwa $0,5^\circ$, was die Verbreiterung in Abb. 4.2 gut erklärt. Der Befund, daß hier bei der abgeschreckten Probe mit $x = 1,7$ die getrennten Phasen zu fast gleichen Anteilen erhalten wurden, mag eine Neigung zur Dissoziation für Konzentrationen andeuten, die zwischen $x = 1,6$ und $1,8$ liegen.

Es erscheint naheliegend, das Auftreten einer verkürzten c-Achse im Phasenbereich B ($x = 1,65$ bis $1,8$) dadurch zu erklären, daß sich einfach der untere Teil der Serie ($x = 1,3$ bis $1,6$) bei voller Besetzung ($x = 2$) jeder zweiten Schicht wiederholt. Ein solches Modell erlaubt sofort die Begründung einer konstanten c-Achse, insofern die zwischengelagerten vollen Schichten ein Nachgeben von Atompositionen, wie es bei voneinander beeinflussten Leerstellenanordnung in benachbarten Schichten zu erwarten ist, stark verringern sollten. Es bietet auch eine Erklärung für eine nur langsame Umwandlung metastabiler Proben in der Nähe der Grenzkonzentration $x = 1,65$, deren Geschwindigkeit nach Zabel und Range weit unter der von Ordnungsvorgängen innerhalb der Schichten liegt /7/.

Eine Überstruktur mit abwechselnden Schichten hat einen Verlust der Innenzentrierung der Zelle zur Folge, und dieser sollte sich in Überstrukturreflexen mit $h+k+l \neq 2n$ ausdrücken, die in den Diagrammen für $x = 1,7$ und $1,8$ (Abb. 4.2) nicht nachzuweisen sind. Zuzufolge einer Berechnung für $x = 1,8$ mit abwechselnd statistisch teilbesetzten ($x = 1,6$) und voll besetzten Schichten (Symmetrie $P4/nmm$, Nr. 129 /5/) unter Verwendung idea-

ler I4/mmm-Atompositionen (Tab. 4.1a) belaufen sich die Intensitäten der Überstrukturreflexe aber höchstens auf 1 % der Intensität des (1, 0, 3)-Reflexes und können sich dem Nachweis durchaus entziehen - bis auf den (0, 0, 1)-Reflex mit 9 %, der außerhalb des erfaßten Streuwinkelbereiches liegt ($2\theta = 6,2^\circ$). Aufgrund der vorliegenden Neutronenstreudaten ist es somit nicht möglich, eine Entscheidung für oder gegen die Annahme abwechselnder Schichten zu treffen.

(h,k,l)	2θ	Int.	(h,k,l)	2θ	Int.	(h,k,l)	2θ	Int.
(0,0,1)	$6,17^\circ$	9,2	(1,0,6)	$44,09^\circ$	0	(2,0,5)	$55,81^\circ$	0,6
(0,0,3)	$18,58^\circ$	1,0	(0,0,7)	$44,25^\circ$	0,2	(1,0,8)	$56,21^\circ$	0
(1,0,2)	$25,38^\circ$	0	(1,1,5)	$44,88^\circ$	0,8	(2,1,4)	$57,27^\circ$	0
(0,0,5)	$31,21^\circ$	0,4	(2,0,1)	$45,50^\circ$	0,8	(0,0,9)	$57,92^\circ$	0,1
(1,1,1)	$32,05^\circ$	1,5	(2,0,3)	$49,11^\circ$	0,7	(2,1,6)	$64,85^\circ$	0
(1,0,4)	$33,48^\circ$	0	(2,1,2)	$52,40^\circ$	0	(2,0,7)	$64,97^\circ$	0,4
(1,1,3)	$36,75^\circ$	1,1	(1,1,7)	$55,27^\circ$	0,6			

Tab. 4.1a: Berechnete Lagen (2θ) und Intensitäten der Überstrukturreflexe für $\text{TlFe}_{1,8}\text{S}_2$ mit abwechselnd vollständig und statistisch besetzten Fe-Schichten; zugrunde liegen die Zelldaten aus [7] und ideale I4/mmm-Atompositionen mit $z_s = 0,347/14$. Die Intensitäten sind auf den (1,0,3)-Subzellreflex bezogen (100 %); verschwindende Werte sind durch die idealisierten Atompositionen bedingt.

4.3.3 Diskussion für $\text{TlFe}_{1,5}\text{S}_2$ und $\text{TlFe}_{1,6}\text{S}_2$

Die Verschiebungen der Reflexlagen in den Neutronen-Beugungsdiagrammen (Abb. 4.2a) geben neben der Bestätigung einer verkürzten c-Achse im oberen Konzentrationsbereich auch für die übrigen Zusammensetzungen den von

Zabel und Range angegebenen Verlauf der Gitterkonstanten wieder /7/. So lassen insbesondere die Verschiebung des (2, 0, 0)-Reflexes für die I4/mmm-Zelle auf ein Maximum der a-Achse etwa bei $x = 1,5$ und die des (0, 0, 4)-Reflexes auf ein Minimum der c-Achse in der Nähe dieser Konzentration schließen. Die weiteren Eigenheiten der Beugungsdiagramme zu $x = 1,5$ und $1,6$ sind folgendermaßen zu interpretieren.

Bei $x = 1,5$ gibt die Aufspaltung der Reflexe mit $h \cdot k \neq 0$ eine monokline Verzerrung der Basisfläche der tetragonalen Zelle zu erkennen, die für diese Stöchiometrie sogleich auf eine anisotrope geordnete Leerstellenverteilung in den Schichten schließen läßt. Der von Zabel und Range bestimmten tatsächlich vorliegenden Anordnung in Form versetzter "Ziegel" (Abb. 4.3a) liegt allerdings eine orthorhombische Überzelle (Ibam, Nr. 72 /5/) mit dem vierfachen Volumen der tetragonalen Subzelle zugrunde /14/; die benachbarten Schichten werden dabei einfach durch Translation längs der alten tetragonalen Achse ineinander überführt. Dieser Überstrukturtyp ist von den entsprechenden Alkalimetallsulfiden $A_2T_3S_4$ mit $A = (\text{Rb}, \text{Cs})$ und $T = (\text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn})$ her gut bekannt /15/.

Die in dem Neutronen-Beugungsdiagramm sichtbaren Zusatzreflexe (Abb. 4.2a) können anhand der Ibam-Überzelle indiziert werden, und die mit der Ibam-Symmetrie verbundene Anordnung der Leerstellen wird durch eine allgemeine Entsprechung zwischen den beobachteten Zusatzreflexen und den intensiveren der für ideale I4/mmm-Atompositionen berechneten Reflexen bestätigt (Tab. 4.1b). Im Vergleich zu den Subzellenreflexen bleiben die Intensitäten für die vorliegende Probe insgesamt aber unter den berechneten Werten, was entweder auf ein Nachgeben der Atompositionen oder auf eine nur unvollständige Leerstellenordnung zurückzuführen sein kann. Da

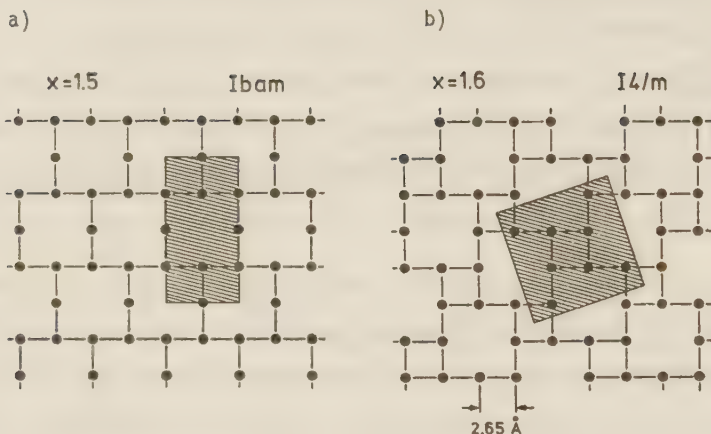


Abb. 4.3: Geordnete Leerstellenverteilungen in den Fe-Schichten von TlFe_xS_2 für $x = 1,5$ mit orthorhombischer $Ibam$ -Symmetrie (a) und für $x = 1,6$ mit tetragonaler $I4/m$ -Symmetrie (b). Die Anordnungen wiederholen sich längs der tetragonalen Achse der Subzelle; die Überzellen sind als schraffierte Bereiche eingetragen.

man es bei der Neutronenstreuung (im Unterschied zu dem überwiegenden Beitrag von Tl bei Röntgenstreuung) aber unter anderem mit einem bedeutenden Fe-Streubeitrag zu tun hat, liegt die Vermutung einer unvollständig geordneten Probe nahe, einschließlich der Möglichkeit einer abweichenden Stöchiometrie.

Eine nur unvollständige Leerstellenordnung (bei der sich $1/8$ der Übergangsmetallatome aus den dreifach koordinierten (8g)-Plätzen über die leeren (4a)-Plätze verteilen) wurde auch bei den Mn- und Co-Sulfiden gefunden /15/, während für $\text{A}_2\text{Zn}_3\text{S}_4$ /15/ und auch von Zabel und Range für wärmebehandeltes $\text{Tl}_2\text{Fe}_3\text{S}_4$ /14/ eine vollständige Ordnung erhalten wurde. Bei der gegenwärtigen Probe deutet aber auch eine Asymmetrie bei der Reflexaufspaltung (sie ist deutlich für (2,1,3) in Abb. 4.5a zu sehen),

(h,k,l)	2 θ	Int.	(h,k,l)	2 θ	Int.	(h,k,l)	2 θ	Int.
(0,2,0)	15,56 ⁰	9,1	(1,4,1)	35,67 ⁰	0	(2,3,3)	43,58 ⁰	0
* (1,1,0)	17,14 ⁰	15,0	(2,2,2)	36,95 ⁰	6,9	(1,5,2)	44,56 ⁰	5,0
(0,2,2)	19,92 ⁰	11,2	(2,1,3)	37,09 ⁰	0	(2,1,5)	45,17 ⁰	0
* (1,1,2)	21,18 ⁰	19,9	(1,3,4)	37,85 ⁰	6,6	(1,3,6)	47,64 ⁰	4,4
(1,3,0)	28,08 ⁰	5,8	(2,3,1)	39,58 ⁰	0	(3,1,0)	47,65 ⁰	2,2
(0,2,4)	29,46 ⁰	5,3	(1,4,3)	40,00 ⁰	0	(1,4,5)	47,67 ⁰	0
* (1,1,4)	30,36 ⁰	10,0	(0,2,6)	40,99 ⁰	2,9	(0,6,0)	47,92 ⁰	1,1
* (1,3,2)	30,78 ⁰	9,7	(1,1,6)	41,67 ⁰	5,6	(3,1,2)	49,43 ⁰	4,2
(2,1,1)	32,43 ⁰	0	(1,5,0)	42,63 ⁰	2,7	(0,6,2)	49,68 ⁰	2,1
(2,2,0)	34,68 ⁰	3,9	(2,2,4)	43,14 ⁰	5,2	(1,5,4)	49,98 ⁰	4,1

Tab. 4.1b: Berechnete Lagen (2θ) und Intensitäten der Überstrukturreflexe für $\text{TiFe}_{1,5}\text{S}_2$ mit Ibam-Leerstellenordnung; zugrunde liegen die Zelldaten aus /7/ und ideale I4/mmm-Atompositionen mit $z_{\text{S}} = 0,347$ /14/. Die Intensitäten sind auf den (1,0,3)-Subzellreflex bezogen (100 %); verschwindende Werte sind durch die idealisierten Atompositionen bedingt. Ein Stern markiert Reflexe, die in Abb. 4.2a erkennbar sind.

die von einem zweiten nicht aufgespaltenen Beitrag zeugt, eine beträchtliche Stöchiometrieabweichung an, die beispielsweise durch ein anteiliges Vorliegen von Konzentrationen um $x = 1,6$ verursacht sein kann.

Bei $x = 1,6$ setzt ein verschiedener Satz von Überstrukturreflexen eine andersartige Überstruktur voraus, und da (abgesehen von den auf eine zweite c-Achse zurückzuführenden Schultern) keine entsprechende Reflexaufspaltung in Erscheinung tritt, sollte die Überzelle streng tetragonal sein. Dies trifft für die einfachst mögliche geordnete Leerstellenverteilung bei dieser Stöchiometrie, ein wirbelförmiges, längs der tetragonalen Achse wiederholtes Muster (Abb. 4.3b), in der Tat zu, und es ergibt sich hierbei eine Überzelle mit dem fünffachen Volumen und der Symmetrie I4/m (Nr. 87 /5/).

Auch hier läßt die Überzelle eine Indizierung der beobachteten Zusatzreflexe zu (Abb. 4.2a), und ebenso wird das Modell durch eine vergleichbare Entsprechung von beobachteten und berechneten Intensitäten bestätigt (Tab. 4.1c). Um dabei übereinstimmende Reflexlagen für die Subzellen- wie auch die Überzellenreflexe zu erhalten, ist aber eine Abweichung von den

(h,k,l)	2 θ	Int.	(h,k,l)	2 θ	Int.	(h,k,l)	2 θ	Int.
(1,0,1)	11,52°	0	(2,0,4)	31,64°	5,9	(3,3,0)	42,32°	1,7
(1,1,0)	13,82°	14,6	(1,0,5)	32,46°	0	(2,0,6)	42,45°	3,4
*(1,1,2)	18,49°	16,5	(3,0,3)	35,05°	0	(3,0,5)	43,29°	0
*(2,0,0)	19,59°	7,4	*(3,2,1)	36,28°	0	(3,3,2)	44,21°	3,2
			(2,3,1)					
(1,0,3)	20,86°	0	(2,2,4)	37,49°	4,3	(1,0,7)	44,96°	0
(2,0,2)	23,16°	10,6	(4,0,0)	37,79°	1,9	(4,1,3)	45,34°	0
						(1,4,3)		
(2,2,0)	27,85°	3,7	(1,1,6)	39,93°	3,8	(4,0,4)	47,34°	2,8
(1,1,4)	28,32°	7,2	(3,2,3)	40,47°	0	(2,2,6)	47,16°	2,9
			(2,3,3)					
(3,0,1)	30,23°	0	(4,1,1)	41,56°	0	(3,2,5)	47,93°	0
			(1,4,1)			(2,3,5)		
*(2,2,2)	30,51°	6,3	*(4,0,2)	41,78°	3,5	(3,3,4)	49,56°	2,6

Tab. 4.1c: Berechneten Lagen (2 θ) und Intensitäten der Überstrukturreflexe für $\text{TlFe}_{1,6}\text{S}_2$ mit I4/m-Leerstellenordnung; zugrunde liegen die Zelldaten aus /7/ und ideale I4/mmm-Atompositionen mit $z_{\text{S}} = 0,347$ /14/. Die Intensitäten sind auf den (1,0,3)-Subzellreflex bezogen (100 %); verschwindende Werte sind durch die idealisierten Atompositionen bedingt. Ein Stern markiert Reflexe, die in Abb. 4.2a erkennbar sind.

in Tab. 4.1c verwendeten Gitterkonstanten von Zabel und Range /7/ erforderlich - insbesondere eine Verkleinerung der a-Achse (man erhält hier $a = 8,38 \text{ \AA}$, wohingegen nach Ref. 7 $\sqrt{5} \cdot a = 8,422 \text{ \AA}$). Im Mittel entsprechen die beobachteten Intensitäten der Überstrukturreflexe den berechneten Wer-

ten, so daß von einer gut ausgeprägten Leerstellenordnung auszugehen ist; die Unterschiede im einzelnen (besonders bei $(2, 2, 2)$) sollten Abweichungen von den idealen $I4/mmm$ -Atompositionen zuzuschreiben sein. Von Zabel und Range ist für diese Stöchiometrie, $Tl_5Fe_4S_{10}$, keine Überstruktur erwähnt worden /14/, jedoch ist dieselbe Überzelle unabhängig auch in Pulver-Röntgendiagrammen des entsprechenden Selenids, $TlFe_xSe_2$, festgestellt worden /56/. Es ist von Interesse anzumerken, daß bei der $I4/m$ -Anordnung der Leerstellen alle Fe-Atome kristallographisch gleichwertige Plätze (16i) besetzen.

4.3.4 Analyse der Subzellen-Reflexintensitäten

Aus dem bisher Erwähnten wird ersichtlich, daß die meisten der hier betrachteten Proben (mit der möglichen Ausnahme von $x = 1,3$) Beimengungen von benachbarten Zusammensetzungen aufweisen, so daß eine quantitative Analyse, die von einem einphasigen Beugungsdiagramm ausgeht, schlechte Ergebnisse erwarten läßt. Aufgrund der hohen Symmetrie der $ThCr_2Si_2$ -Struktur ergeben sich jedoch gut voneinander abgesetzte Reflexe, die eine Bestimmung von Reflexintensitäten durch direkte Integration gestatten. Der Verlauf der Quadratwurzel der Intensitäten mit dem Fe-Gehalt ist in Abb. 4.4 für die wichtigsten Subzellenreflexe bei Zimmertemperatur dargestellt; die Werte sollten dabei im wesentlichen allein Kernstreubeiträge darstellen, da durch Mössbauerspektren bei Zimmertemperatur für alle Konzentrationen ein vorwiegend paramagnetisches Verhalten belegt wird (Abschnitt 4.4.1).

In Abb. 4.4 ist auch die theoretische Konzentrationsabhängigkeit der Kernstreuintensitäten für das Modell einer statistisch besetzten

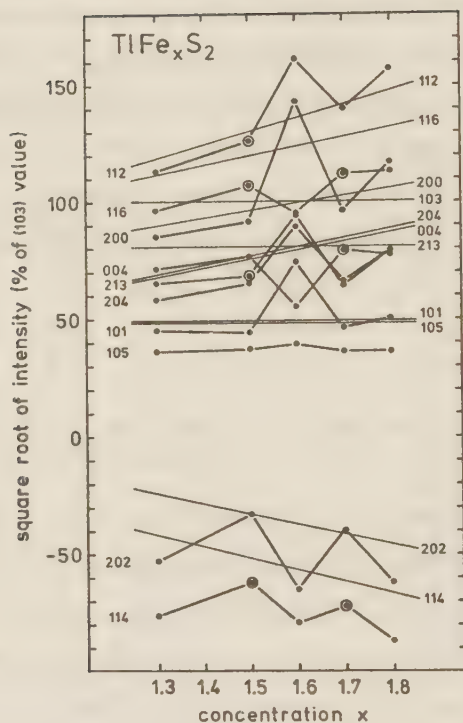


Abb. 4.4: Experimentelle Reflexintensitäten für die TlFe_xS_2 -Serie (Punkte, links indiziert) und die theoretische Konzentrationsabhängigkeit für ein statistisch besetztes I4/mmm-Modell mit $z_s = 0,35$ (gerade Linien, rechts indiziert); Temperaturfaktoren und eine Vorzugsorientierung bleiben unberücksichtigt. Aufgetragen sind die auf den (1,0,3)-Reflex (100 %) bezogenen Quadratwurzeln der Intensitäten; die experimentellen Vorzeichen sind im Einklang mit den theoretischen gewählt. Experimentelle Unsicherheiten liegen um 5 %; Kreise markieren deutlich aufgesplante Reflexe.

ThCr_2Si_2 (I4/mmm)-Struktur eingetragen; nach (2.7, 2.12) schreibt sie sich

$$\begin{aligned}
 \sqrt{I(h,k,l)} &= \sqrt{\frac{m}{\sin\theta \sin 2\theta}} \sum_j b_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \\
 &= \sqrt{\frac{m}{\sin\theta \sin 2\theta}} [2b_T + xb_{Fe}(e^{2\pi i h/2} + e^{2\pi i k/2}) e^{2\pi i l/4} \\
 &\quad + 2b_S(e^{+2\pi i lz_S} + e^{-2\pi i lz_S})] \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

für $h+k+l = 2n$. Hierbei bezeichnet m die Multiplizität des jeweiligen Reflexes, der Faktor mit dem Streuwinkel 2θ stellt die passende Lorentz-korrektur dar, und Temperaturfaktoren sowie Auswirkungen einer Vorzugsorientierung sind vernachlässigt. Aus (4.1) ist zu entnehmen, daß nur die geradzahlig indizierten Reflexe (g, g, g) von der Fe-Konzentration abhängen; der $(1, 0, 3)$ Reflex, der in Abb. 4.4 zur Normierung benutzt wurde, ist der stärkste der von x unabhängigen Reflexe.

Beim Vergleich ist in Abb. 4.4 für jede einzelne der Zusammensetzungen eine allgemeine Entsprechung zwischen experimenteller und theoretischer Intensitätsabfolge festzustellen, und die vorhergesagte Konzentrationsabhängigkeit wird, neben beträchtlichen zusätzlichen Variationen, von den meisten der geradzahlig indizierten experimentellen Reflexe im Mittel eingehalten. Die für $x = 1,6$ - und in geringerem Ausmaß für $x = 1,8$ - sichtbaren überdurchschnittlichen Abweichungen können größtenteils durch eine Vorzugsorientierung der Kristallite verursacht sein, die bei den spröderen Zusammensetzungen erwartungsgemäß stärker ausgeprägt sein sollte (Abschnitt 4.1). Dessen ungeachtet bestätigt die allgemeine Übereinstimmung in Abb. 4.4 aber die Gültigkeit des ThCr_2Si_2 -Strukturmodells für den gesamten Bereich der Phasen mit Schichtstruktur.

Es finden sich in den Intensitäten der Subzellenreflexe jedoch für alle Konzentrationen Abweichungen, die außerhalb der experimentellen Unsicher-

heit liegen, und es erscheint wenig wahrscheinlich, daß diese alleine auf eine Vorzugsorientierung zurückzuführen sind. So sind auch durch die geänderten Fe-Streubeiträge bei einer geordneten Leerstellenverteilung und durch die damit verbundenen systematischen Verschiebungen der Atompositionen für die Phasen mit $x = 1,5$ und $1,6$ Abweichungen von der Größenordnung der Überstruktur-Reflexintensitäten (etwa 10 %) zu erwarten, während sich bei der als ungeordnet anzusetzenden Zusammensetzung mit $x = 1,3$ statistische Verschiebungen bemerkbar machen sollten.

Dies wird durch die Feststellung untermauert, daß eine Rietveld-Verfeinerung für $x = 1,3$ auch unter Berücksichtigung eines gemeinsamen Temperaturfaktors und einer möglichen Vorzugsorientierung die experimentellen Intensitäten nur unbefriedigend wiedergibt. Eine entsprechend schlechte Übereinstimmung für die Subzellenreflexe wird auch in Verfeinerungen für $x = 1,5$ und $1,6$ erhalten, bei denen innerhalb der Ibam- oder I4/m-Überstruktur Abweichungen von den idealen I4/mmm-Atompositionen zugelassen sind. (Die I4/m-Verfeinerung ergibt trotzdem eine befriedigende Beschreibung der experimentellen Intensitätsabfolge der Überstrukturreflexe bei $x = 1,6$.) Die Abweichungen lassen sich bis zu einem gewissen Grad aber durch unphysikalisch große individuelle Temperaturfaktoren für die verschiedenen Atomsorten erfassen.

Man kann so aus der Intensitätsanalyse der Subzellenreflexe insgesamt vorsichtig schließen, daß sich bei allen der hier betrachteten abgeschreckten Proben eine mit einer ungeordneten oder nur teilweise geordneten Leerstellenverteilung verbundene statistische Verbreiterung von Atompositionen bemerkbar macht. Wegen der großen Zahl der Freiheitsgrade, die hierbei auftreten, erscheint eine genauere Beschreibung der Positionsverschiebungen anhand von nur etwa 12 Reflexen jedoch kaum durchführbar.

4.3.5 Effekte bei tiefen Temperaturen

Es sind schließlich noch Neutronenstreuergebnisse für die TlFe_xS_2 -Phasen bei tiefen Temperaturen zu betrachten. Alle der hier untersuchten Proben zeigen in bei 16 K aufgenommenen Beugungsdiagrammen nur die gewöhnliche Auswirkung einer Gitterkontraktion und die Abnahme des Einflusses von Temperaturfaktoren, ohne daß im allgemeinen zusätzliche Streubeiträge auffallen. (Bei den Phasen mit Leerstellenordnung mit $x = 1,5$ und $1,6$ machen sich Temperatureffekte bemerkbar (Abb. 4.5), für die - wie unten ausgeführt - strukturelle Ursachen anzunehmen sind.) Geht man von einem paramagnetischen Zustand bei Zimmertemperatur aus, bei dem die Reflexe nur durch die Kernstreuung bestimmt sind, so zeigt das Ausbleiben zusätzlicher Tieftemperaturbeiträge, daß bis herab zu 16 K keine langreichweitige dreidimensionale magnetische Ordnung erreicht wird. Dies steht völlig mit einem "Einfrieren" magnetischer Cluster im Einklang, wie es aus dem Suszeptibilitätsverhalten für $x = 1,3$ erschlossen wurde (Abschnitt 4.2.1), doch ergibt sich hier aus den Neutronenstreuungen ein entsprechendes Fehlen magnetischer Fernordnung für die gesamte Serie dieser Zusammensetzungen.

Das Fehlen magnetischer Fernordnung in der TlFe_xS_2 -Phasenreihe stellt einen bemerkenswerten Gegensatz zu den Cs-Mn- und Cs-Co-Entsprechungen von $\text{Tl}_2\text{Fe}_3\text{S}_4$ mit Ibam-Leerstellenordnung dar; für diese Verbindungen hat Pulver-Neutronenstreuung eine dreidimensionale magnetische Ordnung mit antiferromagnetischen, längs der c-Achse alternierenden "Schachbrett"-artigen Ebenen und zu diesen senkrechter Spineinstellung ergeben /2/ (für $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ wird eine Néel-Temperatur von $160(10)$ K angegeben /2/). In Analogie zu dieser magnetischen Struktur läßt sich erwarten, daß die Cluster in den Tl-Phasen in der Form beschränkter antiferromagnetischer "Schach-

brett"-Bereiche in vermutlich kaum voneinander beeinflussten Schichten auftreten. Solche antiferromagnetischen Cluster bei TlFe_xS_2 stehen mit der allgemein antiferromagnetischen Kopplung in gestreckten Ketten aus kantenverknüpften Fe-S-Tetraedern im Einklang (Kapitel 3) und sind auch mit den im "eingefrorenen" Zustand unterhalb von 150 K erhaltenen sehr kleinen magnetischen Momenten verträglich (Abschnitt 4.2.1).

Die bei den Phasen mit Leerstellenordnung auftretenden Temperatureffekte (Abb. 4.5) verlangen besondere Aufmerksamkeit. Für $x = 1,5$ (Abb. 4.5a)

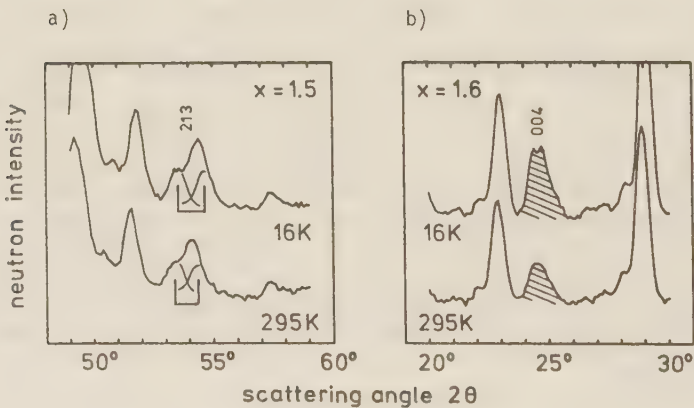


Abb. 4.5: Teilbereiche der Neutronenbeugungsdiagramme für die geordneten Phasen $\text{TlFe}_{1,5}\text{S}_2$ (a) und $\text{TlFe}_{1,6}\text{S}_2$ (b) bei Zimmertemperatur und bei 16 K. Bei tiefer Temperatur zeigen sich neben einem unaufgespaltenen Anteil eine leicht vergrößerte Aufspaltung des (2,1,3)-Reflexes (a), und eine fast verdoppelte Intensität des (0,0,4)-Reflexes (b); die als Folgen der Leerstellenordnung gedeutet werden.

ist bei tiefen Temperaturen eine Zunahme der monoklinen Aufspaltung (um 10 - 20 %) zu erkennen, welche den Trend zu einer ungeordneten Hochtempe-

raturphase widerspiegelt, wie sie oberhalb von 520 K beobachtet worden ist /14/. Für $x = 1,6$ (Abb. 4.5b) ist ein beträchtlicher einzelner Intensitätszuwachs für den $(0, 0, 4)$ -Reflex bei $2\theta = 24,6^\circ$ zu beobachten, der fast zum zweifachen der Intensität bei Zimmertemperatur führt. Die Zunahme läßt auf den ersten Blick einen magnetischen Streubeitrag vermuten, doch kann dies wie folgt ausgeschlossen werden.

Es ist zunächst festzustellen, daß ein magnetischer Beitrag zum $(0, 0, 4)$ -Reflex das Abweichen von einer Spineinstellung senkrecht zu den Schichten erfordert, was für $x = 1,6$ allerdings auch durch das Mössbauerspektrum bei tiefen Temperaturen nahegelegt wird (Abschnitt 4.4.3). Eine rein ferromagnetische Anordnung wird durch Suszeptibilitätsdaten ausgeschlossen. Bei antiferromagnetischen Schichten führt die Kompensation der Streuamplituden entgegengesetzt gerichteter Spins zu verschwindender magnetischer Intensität für alle Reflexe des Typs $(0, 0, l)$, während sich bei abwechselnden ferromagnetischen Schichten nur für geradzahlige l eine Auslöschung ergibt, welche den fraglichen $(0, 0, 4)$ -Reflex ebenfalls einschließt. Ebenso kann der nächstgelegene $(1, 0, 2)$ -Zusatzreflex bei $2\theta = 25,3^\circ$ für eine nicht innenzentrierte magnetische Besetzung in dem interessierenden Streuwinkelbereich nicht wesentlich beitragen. (Der Einfluß einer Leerstellenordnung läßt sich in diesem Zusammenhang vernachlässigen.)

Der Intensitätszuwachs des $(0, 0, 4)$ -Reflexes sollte demnach als kristallographischer Effekt angesehen werden. Es mag dies durch die Beobachtung leichter einsichtig werden, daß nach (4.1) der überwiegende $(0, 0, 4)$ -Streubeitrag (88 %) von Fe herrührt und daß wie im Fall des $\text{Tl}_2\text{Fe}_3\text{S}_4$ mit Ibam-Ordnung bei tiefen Temperaturen eine Zunahme der Kristallverzerrung zu erwarten ist, an der für die I4/m-Überstruktur (im Unterschied zum Ibam-Fall) auch die z-Koordinate des Fe beteiligt sein kann. Die Intensi-

tätsänderung läßt sich auf diese Weise als weiteren Hinweis auf eine gut ausgeprägte Leerstellenordnung bei $x = 1,6$ auffassen; und sie unterstreicht auch die Bedeutung von Positionsverschiebungen für die Intensitätsabweichungen in Abb. 4.4.

Es muß aber vermerkt werden, daß die recht symmetrische Verbreiterung oder Aufspaltung des $(0, 0, 4)$ -Reflexes, die besonders bei 16 K auffällt (Abb. 4.5b), dabei unerklärt bleibt.

4.4 Mössbauermessungen

Angaben zur Durchführung und Auswertung der Messungen sind in Abschnitt 2.2.4 gemacht.

4.4.1 Merkmale der Mössbauerspektren

In Abb. 4.6 sind bei 295 und 4,2 K für die TiFe_xS_2 -Phasen mit Schichtstruktur ($x = 1,3, 1,5, 1,6$ und $1,8$) aufgenommene Mössbauerspektren zu sehen. Es zeigen sich ein im wesentlichen paramagnetisches Verhalten bei Zimmertemperatur und eine magnetische Aufspaltung in den Tieftemperaturspektren, aber zwei Besonderheiten sind anzumerken. Zum einen bleiben für die Zusammensetzungen mit $x = 1,6$ auch in den Zimmertemperspektren merkliche magnetische Anteile mit einer nur wenig verminderten Aufspaltung bestehen, während für $x = 1,3$ das Spektrum selbst bei 4,2 K noch Anzeichen paramagnetischer Relaxation aufweist, und im dazwischengelegenen Temperaturbereich findet man, wie in Abb. 4.7 am Beispiel $x = 1,6$ gezeigt, einen graduellen Übergang zwischen beiden Zuständen. Zum anderen weisen

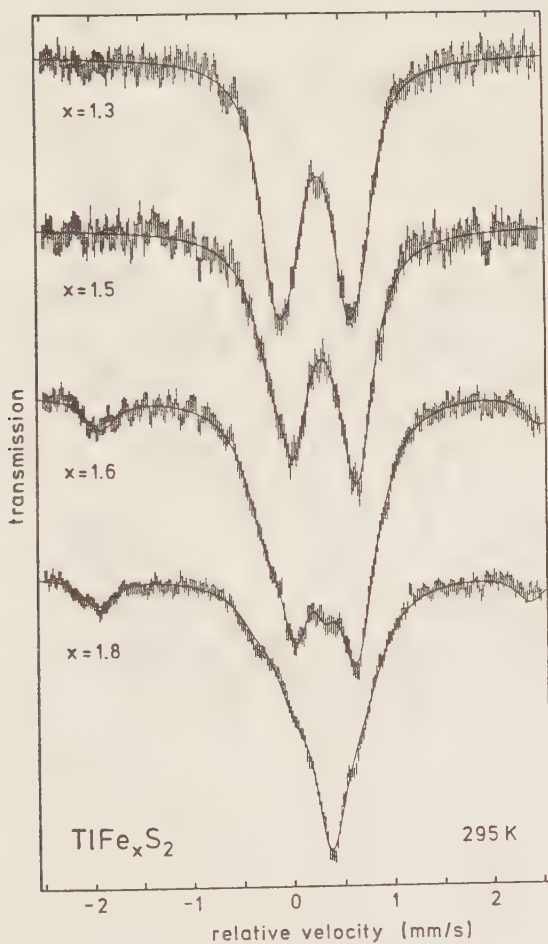


Abb. 4.6a: Mössbauerspektren für die TlFe_xS_2 -Serie ($x = 1,3, 1,5, 1,6, 1,7$) bei Zimmertemperatur; bei $x \geq 1,6$ treten auch magnetische Anteile auf.

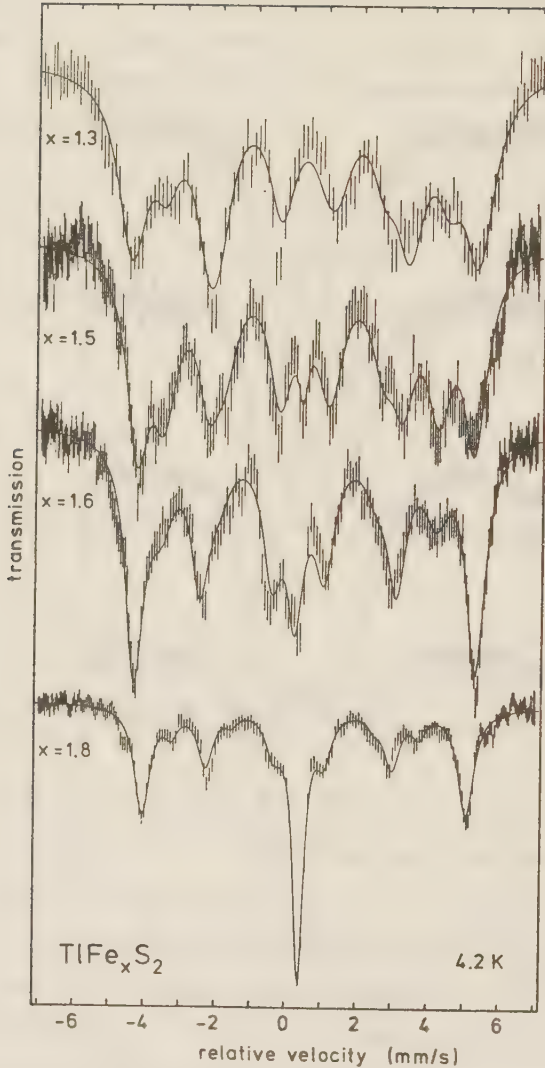


Abb. 4.6b: Mössbauerspektren für die TlFe_xS_2 -Serie ($x = 1,3, 1,5, 1,6, 1,7$) bei 4,2 K. Für $x = 1,3$ ist keine sinnvolle Zerlegung in Teilspektren möglich; bei $x = 1,6$ befand sich die Mössbauerquelle auf tiefer Temperatur, so daß die Isomerieverschiebung etwas kleiner ausfällt.

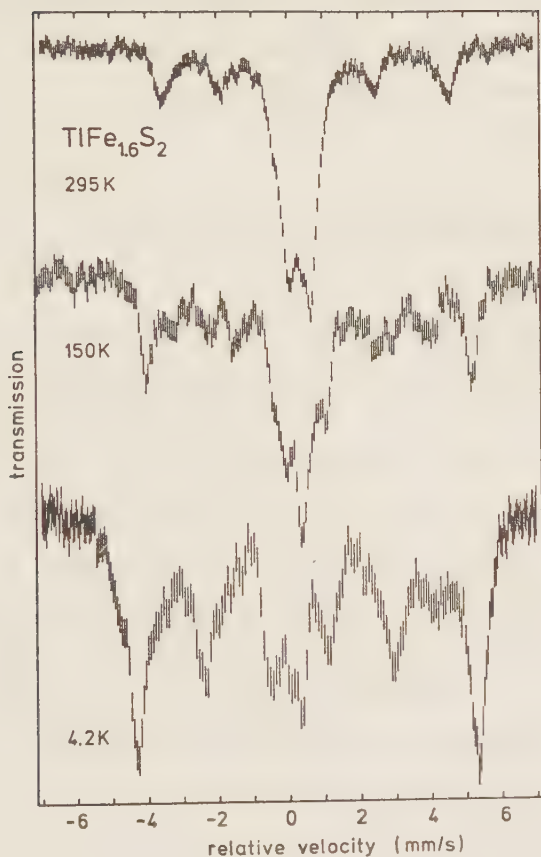


Abb. 4.7: Mössbauerspektren von $\text{TlFe}_{16}\text{S}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (295, 150 und 4,2 K); der graduelle Übergang von magnetischen zu paramagnetischen Spektren wird auf superparamagnetische Relaxation zurückgeführt. Die Messungen wurden an der gleichen Probe aufgenommen, erstreckten sich aber über einen längeren Zeitraum; das Spektrum bei 4,2 K ist mit dem in Abb. 4.6b gezeigten identisch.

alle Spektren mehrfache Beiträge chemisch unterschiedener Fe-Plätze auf, die die nicht-stöchiometrische und teilweise ungeordnete Natur der Verbindungen widerspiegeln. Dabei fällt insbesondere eine unmagnetische Einzellinie unter den Beiträgen bei tiefen Temperaturen auf, deren Bedeutung mit steigendem Fe-Gehalt x zunimmt (Abb. 4.6b).

4.4.2 Diskussion der Anteile von Teilspektren

Es sei zunächst die Mehrkomponentigkeit der magnetischen wie der paramagnetischen Mössbauerspektren genauer betrachtet. Das Auftreten verschiedener Fe-Arten kann unmittelbar mit unterschiedlichen Fe-Besetzungen der Nachbartetraeder in der gleichen Schicht der ThCr_2Si_2 -Struktur in Verbindung gebracht werden. Weiterhin ist wegen des Vorliegens einer nur kleinen Anzahl von Teilspektren, deren Charakteristika sich über die Serie hinweg jeweils ähnlich bleiben, von einer festen Zuordnung eines jeden Teilspektrums zu einer bestimmten Umgebungsbesetzung auszugehen. In den Zimmertemperatur- und Tieftemperaturspektren lassen sich offenbar drei verschiedene solche Nachbarschaften unterscheiden; diese sollten aus Plausibilitätsgründen Atomen zugeordnet werden, bei denen je zwei, drei oder alle vier Nachbartetraeder besetzt sind. Im folgenden werden sie als 2N-, 3N- und 4N-Nachbarschaften bezeichnet.

Mittlere charakteristische Parameter für jede Nachbarschaft, wie sie bei einer Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit maximal drei Teilspektren erhalten wurden, sind in Tab. 4.2 aufgeführt, und die Intensitätsanteile für die einzelnen Zusammensetzungen sind in Tab. 4.3 angegeben. Die in den Tabellen gegebene Identifizierung der Komponenten leitet sich aus der allgemeinen Konzentrationsabhängigkeit her; sie ent-

	2N	3N	4N	
IV (295 K)	0,20(5)	0,35(5)	0,35(5)	mm/s
IV (4,2 K)	0,30(5)	0,40(5)	0,35(5)	mm/s
QV (295 K)	0,75(5)	0,65(5)	< 0,1	mm/s
HFF (4,2 K)	230(20)	290(10)	0	kG

Tab. 4.2: Nach atomaren Umgebungen (2N, 3N, 4N) getrennte mittlere Daten aus einer Anpassung von Mössbauerspektren für die TiFe_xS_2 -Serie. Aufgeführt sind die auf $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ bezogene Isomerieverschiebung (IV), das magnetische Hyperfeinfeld (HFF) und die Quadrupolaufspaltung in den paramagnetischen Spektren (QV). Die Fehlerangaben in Klammern schließen Veränderungen über der Serie ein.

	295 K				4,2 K			
x	2N	3N	4N	3N(mag)	2N	3N	4N	
1,3	70(8)	30(7)	0	0	-	-	0	%
1,5	34(6)	66(6)	0	0	45(4)	53(4)	2(1)	%
1,6	20(3)	47(3)	8(2)	25(3)	26(3)	65(3)	9(1)	%
1,8	0	40(3)	33(2)	27(3)	11(3)	62(3)	27(1)	%

Tab. 4.3: Prozentuale Anteile der 2N-, 3N- und 4N-Komponenten in der TiFe_xS_2 -Serie bei Zimmertemperatur und bei 4,2 K aus einer Anpassung von Mössbauerspektren. Die Ähnlichkeit der 2N- und 3N-Teilspektren bei Zimmertemperatur macht ihre Trennung unsicher. Mit "mag" ist die magnetische Komponente bei Zimmertemperatur bezeichnet.

spricht auch den Beobachtungen

- vergleichbar kleiner magnetischer Aufspaltungen bei den 2N-Nachbarschaften und bei Ketten kantenverknüpfter Tetraeder (Abschnitt 3.4), insbe-

sondere für $\text{Fe}^{2,5+}$ in $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$,

- einer vorherrschenden 3N-Umgebung bei $\text{TlFe}_{1,6}\text{S}_2$, wie es für eine Leerstellenordnung mit I4/m-Symmetrie zu erwarten ist, und
- einer engen Übereinstimmung zwischen der unmagnetischen 4N-Komponente und Spektren des tetragonalen Monosulfids FeS /57,58/.

Auf diese Punkte wird im folgenden noch näher eingegangen werden.

Das Tieftemperaturspektrum für $x = 1,3$ (Abb. 4.6b) läßt sich wegen der durch die paramagnetische Relaxation verursachten überschüssigen Absorption im Zentralbereich nicht auf befriedigende Weise in magnetische Sextette zerlegen (ähnliche Probleme traten für die in Abb. 4.6 nicht angeführte Konzentration $x = 1,7$ auf). Bei den übrigen Tieftemperaturspektren erscheint die Güte der Datenanpassung in Anbetracht einer wahrscheinlichen Verbreiterung durch unterschiedliche Anordnungen übernächster Fe-Nachbarn und einer möglichen uneinheitlichen Orientierung der lokalen elektrischen Feldgradienten bezüglich der magnetischen Richtung - etwa bei in den Schichtebenen liegenden Spins - annehmbar. Da sich die Spinausrichtung mit der Konzentration in der Serie ändern kann, sind die Quadrupolver-schiebungen in den magnetischen Spektren für jede Zusammensetzung gesondert zu betrachten, während sich für die anderen Parameter gemeinsame Werte angeben lassen (Tab. 4.2). Zu den deutlicheren Veränderungen mit der Zusammensetzung bei den letzteren gehören die des magnetischen Hyperfeinfeldes (wie es sich aus der Separation der äußeren Linien in Abb. 4.6b ablesen läßt), nämlich eine Zunahme ($\sim 5\%$) für die 3N-Aufspaltung bei $x = 1,6$ und eine Abnahme ($\sim 10\%$) für die 2N-Aufspaltung bei $x = 1,8$.

Zieht man die Schwierigkeit in Betracht, die bei Zimmertemperatur offenbar sehr ähnlichen 2N- und 3N-Teilspektren in einer Auswertung nach der

Methode der kleinsten Quadrate zu trennen, so ist die Übereinstimmung der entsprechenden Intensitätsanteile in den Zimmertemperatur- und Tieftemperaturspektren als befriedigend zu bezeichnen: Die Unterschiede gehen ansonsten wenig über die typische Unsicherheit von 5 % hinaus. Der Befund temperaturunabhängiger Intensitäten legt es nahe, für den Bereich von 4,2 K bis Zimmertemperatur, der den magnetischen Übergang in den Mössbauerspektren umfaßt, vom Vorliegen praktisch unveränderter atomarer Umgebungen auszugehen. In diesem Temperaturbereich sollte Leerstellendiffusion daher keine Rolle spielen, was sich auch aus dem Auftreten gut aufgelöster Quadrupoldublette bei Zimmertemperatur ergibt.

Um eine Erörterung der Intensitätsanteile zu erleichtern, sind in Tab. 4.4 theoretische Umgebungshäufigkeiten angegeben, die für eine rein statistische

x	ON	1N	2N	3N	4N
1,3	2	11	31	38	18 %
1,5 (statistisch)	0	5	21	42	32 %
1,6	0	3	15	41	41 %
1,8	0	0	5	29	66 %
1,5 (Ibam)	0	0	33	67	0 %
1,6 (I4/m)	0	0	0	100	0 %
1,8 (altern.)	0	0	0	44	56 %

Tab. 4.4: Theoretische prozentuale Häufigkeit der verschiedenen Anzahlen besetzter Nachbartetraeder (ON bis 4N) in TlFe_xS_2 für rein statistische Leerstellenverteilungen sowie die geordneten Ibam- und I4/m-Verteilungen ($x = 1,5$ und $1,6$) und I4/m-Schichten im Wechsel mit voll besetzten Lagen ($x = 1,8$).

Leerstellenanordnung (Binomialverteilung) sowie für die geordneten Ibam- ($x = 1,5$) und I4/m-Modelle ($x = 1,6$) und das Modell mit abwechselnden

Schichten ($x = 1,8$) berechnet wurden. Aus dem Vergleich dieser Häufigkeiten mit den experimentellen Intensitäten in Tab. 4.3 lassen sich die folgenden Schlüsse über das Ausmaß einer Nahordnung der Leerstellen treffen.

Bei der Konzentration $x = 1,3$ setzt das Auftreten von nur 2N- und 3N-Umgebungen ein hohes Ausmaß einer Nahordnung voraus, die an die für $x = 1,5$ erhaltene erinnert (Abb. 4.3a) und die man sich als eine Zufallspackung sowohl horizontal als auch vertikal versetzter "Ziegel" vorstellen kann, ohne daß insgesamt eine Vorzugsrichtung auftritt. Eine ähnliche Schlußfolgerung trifft für $x = 1,5$ und $1,6$ zu, wo die kleinen experimentellen 4N-Häufigkeiten zwar mit idealen Ibam- und I4/m-Leerstellenanordnungen nicht vereinbar sind, sie aber auch weit unterhalb der theoretischen Werte 32 und 41 % für eine rein statistische Leerstellenverteilung liegen. Der kleine experimentelle 4N-Anteil sollte dann kleineren Abweichungen von einer idealen Ordnung oder einer leichten Stöchiometrieabweichung bei den vorliegenden Proben zugeschrieben werden, wie es auch den Neutronenstreuungsergebnissen zu entnehmen ist (Abschnitt 4.3.3).

Ein eindeutig unvernünftiger Wert für das 2N : 3N-Intensitätsverhältnis bei $x = 1,3$ zeigt, daß dieses in dem Zimmertemperaturspektrum nicht aufgelöst werden kann (einfache geometrische Überlegungen lassen ein Verhältnis von höchstens 54 % : 46 % erwarten, was auch anhand des Tieftemperaturspektrums vernünftig erscheint). Bei $x = 1,5$ stimmt das Verhältnis befriedigend mit einer vollkommenen Ordnung überein, doch zeigt ein merklicher 2N-Anteil bei $x = 1,6$ das Vorliegen von Schichten mit vermindertem Fe-Gehalt an, welcher wieder einer teilweisen Dissoziation in benachbarte Zusammensetzungen oder einer abweichenden Stöchiometrie zuzuschreiben ist.

Bei $x = 1,8$ wird für eine rein statistische Fe-Verteilung eine 4N-Häufigkeit von 66 % erwartet und für mit voll besetzten Lagen abwechselnde

I4/m-Schichten wie auch für statistisch "zugesetzte" I4/m-Schichten eine solche von 56 % erwartet; beide Werte überschreiten die beobachteten 30(3) % beträchtlich. Der tatsächliche Fe-Gehalt sollte daher unterhalb von $x = 1,8$ liegen, was mit der Beobachtung von freiem metallischem Eisen in den Suszeptibilitätsdaten (Abb. 4.1b) und dem Neutronen-Beugungsdiagramm (Abb. 4.2b) übereinstimmt. Auf die gleiche Weise ergibt sich ein kleiner 2N-Anteil.

Für die experimentellen 4N-Intensitäten ist insofern eine allgemeine Tendenz zu erkennen, als sie für alle Konzentrationen x unter den Werten für eine rein statistische Besetzung wie auch denen für statistisch "zugesetzte" Ibam- oder I4/m-Leerstellenanordnungen liegen. Es läßt sich daher annehmen, daß vierfach koordiniertes Fe in TiFe_xS_2 energetisch unvorteilhaft ist und seine Bildung gemieden wird, wie es auch aus dem Scheitern der Synthese einer leerstellenfreien Zusammensetzung mit $x = 2$ abzulesen ist /7,8/.

4.3.3 Analyse einzelner Teilspektren

Es bleibt als nächstes, sich den Mössbauer-Hyperfeinparametern der einzelnen Umgebungen zuzuwenden, und zu versuchen, für Fe daraus auf den jeweiligen elektronischen Zustand und möglicherweise die Orientierung des elektrischen Feldgradienten und des magnetischen Momentes zu schließen.

Für alle drei Nachbarschaften ergeben sich Isomerieverschiebungen in der Nähe von der bei tetragonalem Eisenmonosulfid ($+0,38 \text{ mm/s}^1$ bei 4,2 K

¹Angaben zur Isomerieverschiebung sind auf die ⁵⁷Co(Rh)-Quelle bei Zimmertemperatur bezogen.

/57/), in welchem Fe^{2+} in voll besetzten Tetraederschichten der gleichen Art vorliegt, und es macht sich beim Übergang von der 2N- zur 4N-Umgebung keine wesentliche Veränderung bemerkbar. Dies steht mit einer recht beschränkten Variation der formalen Valenz in der hier betrachteten Serie um einen mittleren Wert von +2 für $x = 1,5$ im Einklang (bei festem Tl^+ und S^{2-} erstreckt sich die Änderung von +2,31 für $x = 1,3$ bis +1,67 für $x = 1,8$). Die 2N- und 3N-Isomerieverschiebungen weisen die gewöhnliche Abnahme infolge thermischer Bewegung auf (wie auch bei tetragonalem FeS), wohingegen in den mittleren Werten für die 4N-Umgebung keine eindeutige Änderung mit der Temperatur aufgelöst ist.

Das mit einer 2N-Koordination identifizierte ist das am wenigsten klar bestimmte der Teilspektren. Die atomare Umgebung sollte - wie in den Schichten der Ibam-Phase (Abb. 4.3a) - die Besetzung zweier gegenüberliegender Nachbartetraeder aufweisen, so daß die Bindungsverhältnisse denjenigen in den Phasen TlFeS_2 und $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit Tetraederketten ähneln (Kapitel 3); bei diesen zeigte sich allgemein, daß sie magnetische Momente der Größenordnung $2 \mu_B$ zur Folge haben. Obwohl die 2N-Isomerieverschiebung dem Wert in $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ vergleichbar ist, sollte die Abweichung von einer sphärischen Elektronenkonfiguration hier geringer sein, da die Quadrupolaufspaltung im paramagnetischen Zustand nur die Hälfte derjenigen bei der Phase mit Kettenstruktur ausmacht.

Angesichts der unzulänglichen Auflösung können aus den Quadrupolverstärkungen in den magnetischen 2N-Teilspektren keine sicheren Schlüsse gezogen werden, während sich für die gut aufgelösten 3N-Beiträge, deren Quadrupolaufspaltungen bei Zimmertemperatur in etwa denen der 2N-Beiträge entsprechen, eine Analyse vornehmen läßt.

Bei $x = 1,6$ beträgt die Quadrupolverstärkung erster Ordnung für die mag-

netische 3N-Komponente $+0,19(2)$ mm/s, und eine im Vergleich zur angepaßten Theoriekurve verminderte Separation der Linien 2 und 5 gibt den Einfluß höherer Ordnungen zu erkennen (Abb. 4.6b). Ähnliche Abweichungen treten für den 3N-Anteil bei 295 K auf. Der Effekt ist mit einem von Häggström et al. /56/ aus Mössbauerspektren des strukturgleichen Selenids TlFe_xSe_2 hergeleiteten Ergebnis, $\theta = 90^\circ$ und $\eta = 0,2$, unverträglich (dies läßt sich aus Abb. 17 ($\varphi = 90^\circ$) oder Abb. 2.2 ($\varphi = 0^\circ$) von Ref. 38 entnehmen); stattdessen ist im gegenwärtigen Fall von einem innerhalb des Bereichs $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ gelegenen Wert auszugehen (Abb. 6 und 7 von Ref. 38). Die Spektren für das Selenid, für welches die gleiche I4/m-Leerstellenverteilung anzunehmen ist /56/, weisen im wesentlichen nur eine einzelne Komponente auf, der eine entsprechende 3N-Umgebung zugrunde liegen sollte.

Durch die lokale Symmetrie der 3N-Umgebung sind die $(x \pm y)$ - und z-Richtungen (bezogen auf die Achsen der I4/mmm-Subzelle) als Achsen des elektrischen Feldgradienten festgelegt, wobei eine Achse auf den leeren Nachbarplatz zeigt. Ein Zwischenwert für den Winkel θ läßt dann vermuten, daß sowohl die magnetische Richtung als auch die Hauptachse des Feldgradienten in den Schichtebenen liegen, was mit der von Häggström et al. vorgenommenen Zuweisung von V_{zz} übereinstimmt /56/. Geht man - entsprechend der Annahme äquivalenter Orientierungen für alle 3N-Plätze - von einem eindeutigen Spektrum aus, so erlaubt die I4/m-Leerstellenanordnung nur eine magnetische Richtung entlang einer der beiden Subzellenachsen, d.h. $\theta = 45^\circ$. Mit diesem Wert ermittelt man auch Gleichung 2.28 ein positives Vorzeichen für eQV_{zz} und eine geringfügige Asymmetrie $\eta = 0,2$, wohingegen Häggström et al. für das Selenid einen negativen Wert $eQV_{zz}/2 = -0,48(2)$ mm/s erhalten /56/.

Für die 3N-Komponente bei $x = 1,8$ werden ein vergleichbarer Wert der Quadrupolverchiebung bei tiefen Temperaturen, $+0,14(2)$ mm/s, und ähnliche

Effekte höherer Ordnung gefunden, so daß hier eine entsprechende magnetische Konfiguration in den teilbesetzten Tetraederlagen einer Überstruktur mit abwechselnden Schichten (Abschnitt 4.3.2) zu vermuten ist.

Die sich hier für die Zusammensetzungen mit $x = 1,6$ und $1,8$ andeutende magnetische Richtung in den Schichtebenen steht im Widerspruch zu dem für ein Mosaik orientierter TlFe_xSe_2 -Einkristalle erhaltenen Mössbauerspektrum /56/ und zu der mittels Neutronenstreuung bestimmten magnetischen Struktur von $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ /2/, die jeweils senkrecht zu den Ebenen ausgerichtete Spins zeigen. Eine davon verschiedene Ausrichtung in den Ebenen erlaubt bei TlFe_xS_2 aber mehrere verschiedene magnetische Richtungen und läßt damit eine Domänenbildung zu. Weiterhin ist zu erwarten, daß infolge der Unordnung, die bei der Leerstellenverteilung angetroffen wird (Abschnitt 4.3.4), eine regellose Orientierung der für Fe^{2+} -Ionen charakteristischen lokalen Anisotropie - im Unterschied zu den widerstreitenden ferro- und antiferromagnetischen Wechselwirkungen, die für das Mischselenid $\text{Tl}(\text{FeCu})_2\text{Se}_2$ vorgeschlagen wurden /54/ - bei der Unterdrückung magnetischer Fernordnung eine wichtige Rolle spielt. Bei den hier betrachteten Sulfiden scheinen auch die sich aus den kleinen Suszeptibilitätswerten für die höheren Fe-Konzentrationen ergebenden ausgedehnten und gut kompensierten magnetischen Cluster (Abschnitt 4.2.1) mit widerstreitenden Wechselwirkungen schlecht vereinbar zu sein.

Angesichts des stets unmagnetischen 4N-Spektrums könnte man das Vorliegen einzelner paramagnetischer Momente oder auch kleiner Cluster vermuten, doch ist dies schon deshalb unwahrscheinlich, weil der 4N-Beitrag für die kleineren Leerstellenkonzentrationen die größte Bedeutung hat. Für die entsprechenden 4N-Plätze im tetragonalen FeS ist zudem mittels Neutronenstreuung bei Zimmertemperatur /57/ und mittels Mössbauerspektroskopie im äußeren Feld /58/ das Fehlen paramagnetischer Momente unzweifelhaft nach-

gewiesen worden, und auch die in Kapitel 5 beschriebenen Bandstrukturrechnungen bestätigen einen unmagnetischen Grundzustand für diese Verbindung. Man hat daher auch bei der TlFe_xS_2 -Serie davon auszugehen, daß wirklich unmagnetisches Fe auftritt. Das Ausbleiben einer erkennbaren Quadrupolaufspaltung für die 4N-Plätze sollte - wiederum wie bei tetragonalem FeS /59/ - auf eine zufällige Kompensation von atomaren und Gitterbeiträgen zurückzuführen sein.

Die Abwesenheit eines magnetischen Momentes in der lokalen Elektronenschale der 4N-Plätze eröffnet die Möglichkeit, von Nachbarmomenten herrührende transferierte Felder - insbesondere ein durch Leitungselektronenpolarisation erzeugtes Kontaktfeld - zu beobachten und so vielleicht zwischen ausgedehnten unmagnetischen Lagen innerhalb einer Überstruktur mit abwechselnden Schichten (Abschnitt 4.3.2) einerseits und vereinzelt 4N-Plätzen in magnetischer Umgebung andererseits zu unterscheiden. Solche Felder scheinen im Tieftemperaturspektrum für $x = 1,8$ mit einer oberen Schranke von $0,1 \text{ mm/s}$ für eine mögliche 4N-Aufspaltung nicht wirksam zu sein, wohingegen sich bei $x = 1,6$ unter Vorbehalt eine Aufspaltung von etwa $0,3 \text{ mm/s}$ feststellen läßt (Abb. 4.6b), die auf das Vorliegen magnetischer Nachbarplätze hindeutet. (Man könnte statt dessen auch auf einen weniger gut kompensierten Feldgradienten schließen, der allerdings ebenfalls von einer unterschiedlichen Nachbarschaft herrühren sollte.)

4.4.4 Interpretation des graduellen magnetischen Übergangs

Es ist schließlich noch der graduelle Übergang in magnetische Mössbauerspektren zu deuten, der keine definierte Übergangstemperatur aufweist (Abb. 4.7). Das Auftreten solcher ausgedehnter Übergänge geht mit dem Ausbleiben magnetischer Effekte bei der Neutronenbeugung an allen Zusammensetzungen einher (Abschnitt 4.3.5), und es unterstreicht eine gemeinsame magnetische Natur für die verschiedenen Konzentrationen in der TlFe_xS_2 -Serie.

Graduelle Übergänge im Mössbauerspektrum treten in der Regel als eine Folge superparamagnetischer Relaxation von Spin-Clustern auf. Die magnetische Hyperfeinwechselwirkung macht sich im Mössbauerexperiment bemerkbar, sobald die Rate magnetischer Fluktuationen die Larmor-Präzessionsrate der Kerne unterschreitet (sie beträgt bei einem Hyperfeinfeld von 250 kG etwa $2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ für den angeregten Zustand von ^{57}Fe), so daß bei hinreichend niedrigen Temperaturen schließlich gewissermaßen "eingefrorene" Spins beobachtet werden (Abschnitt 2.2.3). Als Musterbeispiel für ein System mit superparamagnetischer Relaxation läßt sich fein verteiltes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auf Silikagel anführen /40/, bei dem sich für ein mittleres Partikelvolumen von $1 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$, was etwa $5 \cdot 10^4$ Spins entspricht, der graduelle Übergang ebenfalls über den Bereich von der Temperatur flüssigen Heliums bis oberhalb von Zimmertemperatur erstreckt (Abb. 2.2).

Die graduellen Übergänge in den Mössbauerspektren stellen für die TlFe_xS_2 -Serie demnach die Bestätigung eines miktomagnetischen Verhaltens dar, wie es für $x = 1,3$ aus dem Suszeptibilitätsübergang abgeleitet wurde (Abschnitt 4.2.1). In dieser Hinsicht unterscheiden sich die hier betrachteten Sulfide interessanterweise von dem Selenid TlFe_xSe_2 , für das bis 450 K fortgesetzt ein magnetisches Spektrum beobachtet wird und bei dem dann ei-

ne magnetokristalline Umwandlung stattfindet, die zu einem unmagnetischen Spektrum führt.

Es mag von Nutzen sein, abschließend noch einmal die Umstände zu betrachten, die an dem Zustandekommen des miktomagnetischen Verhaltens der TlFe_xS_2 -Phasen beteiligt sind.

Eine erste Vorbedingung läßt sich aufgrund des ThCr_2Si_2 -Typs der Kristallstruktur in einem ausgeprägt zweidimensionalen Charakter der magnetischen Wechselwirkungen vermuten (dies wird insbesondere für Überstrukturen mit abwechselnd unmagnetischen Schichten zutreffen). Im allgemeinen weisen aber auch Systeme, die in guter Näherung als zweidimensionale Magnete anzusehen sind, einen scharfen Übergang auf, der mit dem Einsetzen dreidimensionaler Fernordnung verbunden ist /45/, wie auch das Beispiel des $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ mit Ibam-Struktur zeigt /2/. Eine weitere Vorbedingung scheint dann im Vorliegen einer strukturellen Unordnung, wie sie hier aus den Reflexintensitäten bei Neutronenbeugung abgeleitet wurde (Abschnitt 4.3.4), zu bestehen, welche ihrerseits eine magnetische Unordnung nach sich zieht. So wirkt sich die Leerstellenunordnung bei den hier betrachteten Sulfiden sowohl über fehlende als auch über unmagnetische Fe-Atome in sich für hohe bzw. niedrige Fe-Konzentrationen ergänzender Weise direkt auf die magnetische Besetzung aus. Wie aus den Mössbauerspektren ersichtlich ist (Abb. 4.6b), sind die sich ergebenden magnetischen Konzentrationen aber dennoch recht hoch. Unter diesem Umständen ist zu erwarten, daß mit der strukturellen Unordnung verknüpfte regellose Richtungen der lokalen Anisotropie beim Zusammenbruch der magnetischen Fernordnung in den TlFe_xS_2 -Phasen von Bedeutung sind.

4.5 Resümee

Die hier durchgeführten Untersuchungen an durch Abschrecken erhaltenen Proben der TiFe_xS_2 -Phasen ($1,3 \leq x \leq 1,8$), die nicht vollständig mit Eisen besetzte Schichten kantenverknüpfter Fe-S-Tetraeder aufweisen, haben eine vielfältige Strukturabhängigkeit der magnetischen Erscheinungen sichtbar werden lassen.

Hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften ist eine gute Übereinstimmung zwischen der sich bei der Neutronenbeugung zeigenden Fernordnung und der bei der Mössbauerspektroskopie beobachteten Nahordnung der Leerstellen festzustellen. Die Hauptergebnisse sind:

- Außer dem bekannten Fall $x = 1,5$ (Ibam) zeigt sich für $x = 1,6$ bei der Neutronenstreuung eine gut ausgeprägte neue Form von Leerstellenordnung ($14/m$), die unabhängig auch an dem entsprechenden Selenid entdeckt wurde /56/.
- Im Bereich $x > 1,6$ lassen die Meßdaten eine Überstruktur mit abwechselnd vollständig und teilweise von Fe besetzten Schichten wahrscheinlich erscheinen.
- Für alle Konzentrationen wird bei der Leerstellenverteilung jedoch eine mehr oder weniger starke Unordnung festgestellt, die möglicherweise durch die Untersuchung nicht wärmebehandelter Proben bedingt ist.

Bezüglich des magnetischen Verhaltens ergibt sich folgendes:

- Aus den Mössbauerspektren wird ein starker Einfluß benachbarter Leerstellen auf das magnetische Moment des Eisens ersichtlich, und bei voller (vierfacher) Koordination ist wie im Fall des tetragonalen Monosul-

fids /57/ ein Verlust des Momentes festzustellen.

- Die Suszeptibilitäts-, Neutronenbeugungs- und Mössbauerdaten lassen darauf schließen, daß die miteinander wahrscheinlich nur schwach verkoppelten magnetischen Schichten als Folge der bei der Leerstellenverteilung stets anzutreffenden Unordnung in eine regellose Anordnung kleiner antiferromagnetischer Bereiche zerfallen, die bei abnehmender Temperatur unabhängig voneinander "einfrieren" (Mikromagnetismus).
- Durch die Mössbauerspektren werden in den Schichtebenen liegende Spinrichtungen nahegelegt, und es ist anzunehmen, daß eine regellose Ausrichtung der für Fe^{2+} -Ionen charakteristischen lokalen Anisotropie beim Zusammenbruch magnetischer Fernordnung eine wichtige Rolle spielt.

Wie bei den Verbindungen TlFeS_2 und $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit tetraedrischen Ketten (Kapitel 3) weisen die in der Serie der TlFe_xS_2 -Phasen mit Schichtstruktur angetroffene Variabilität der Momente sowie die sich für die meisten Zusammensetzungen ergebenden nicht ganzzahligen Fe-Valenzen auf einen metallischen Zustand mit einer starken Fe-Fe-Wechselwirkung zwischen kantenverknüpften Fe-S-Tetraedern hin.

5. BERECHNUNG DER ELEKTRONISCHEN BANDSTRUKTUREN VON KUBISCHEM UND TETRAGONALEM FeS

Bei den Ausführungen dieses Kapitels handelt es sich um die geringfügig redigierte Übersetzung einer englischsprachigen Veröffentlichung des Verfassers,¹ die um den Abschnitt 5.2.1 (Skizze der LMT0-ASA-Methode) ergänzt wurde.

5.1 Die Fragestellung

Die in den vorangehenden Kapiteln 3 und 4 vorgestellten sowie die zum Vergleich aus der Literatur herangezogenen Neutronenbeugungs- und Mössbauerexperimente an tetraedrischen Eisensulfiden haben für den magnetischen Zustand des Eisens eine verblüffende Vielfalt aufgezeigt, die von magnetischer Sättigung bis zu einem verschwindenden magnetischen Moment reicht. Für die magnetischen Verbindungen lassen die vorliegenden Daten jedoch unabhängig von dieser Vielfalt für benachbarte Momente sowohl in eckenverknüpften als auch in kantenverknüpften Fe-S-Tetraedern ein Vorherrschen antiferromagnetischer Wechselwirkungen erkennen. Zur Veranschaulichung seien die Ergebnisse hier einmal kurz zusammengestellt.

Eine gesonderte Gruppe stellen die von der Zinkblende-Struktur abgeleiteten tetraedrischen Eisensulfide dar. Für die oft untersuchte halbleitende Verbindung Chalkopyrit (CuFeS_2) fanden Donnay et al. /47/ ein großes Fe-Moment von $3,85 \mu_B$. Wie sie bemerkten, bleibt der Wert unter dem bei einwertigem Eisen zu erwartenden Sättigungsmoment von $5 \mu_B$, was darauf hin-

¹Genehmigte Vorabveröffentlichung: D. Welz und M. Rosenberg, Electronic band structure of tetrahedral iron sulphides, J. Phys. C20 (1987) 3911.

deutet, daß die d-Elektronen an kovalenter Bindung zum Schwefeltetraeder teilhaben. Für kubisches Eisenmonosulfid im magnetisch geordneten orthorhombischen Zustand unterhalb von 234 K wurde mit $3,45 \mu_B$ ein ähnliches Moment festgestellt /48/; es ließ sich hier jedoch zeigen, daß ein Kristallfeldmodell für Fe^{2+} -Ionen eine befriedigende Beschreibung abgibt.

Einen krassen Gegensatz bildet die tetragonale FeS-Phase /60/, die sich als ebene Schichtung kantenverknüpfter Tetraeder auffassen läßt. Sowohl Neutronenstreudaten bei Zimmertemperatur /57/ als auch Mössbauerspektren bei 4,2 K in einem angelegten Feld /58/ bezeugen, daß hier Eisen ohne ein magnetisches Moment vorliegt. Der Effekt ist einerseits einem stark kovalenten Anteil bei der Fe-S-Bindung /57/ und andererseits einer ausgedehnten Delokalisation der d-Elektronen innerhalb der Tetraederschichten /58/ zugeschrieben worden. Es wurde ferner auch eine ionische Beschreibung vorgeschlagen, bei der sich Niedrigspin ("low-spin")- Fe^{2+} in einem starken Kristallfeld befinden soll /48/.

Von den meisten der ternären Sulfide, in denen sich die Fe-S-Tetraeder sowohl zu kleinen Gruppen oder kurzen Kettenabschnitten als auch zu unendlich ausgedehnten einfachen oder doppelten Ketten zusammensetzen, wird eine Zwischenstellung eingenommen. Hierzu sind einmal die Kettenstrukturen mit Tl (Kapitel 3) und mit K, Rb und Cs /43/ zu nennen, unter denen für $TlFeS_2$ in dieser Arbeit mittels Neutronenbeugung ein Moment von $1,85(6) \mu_B$ erhalten wurde, sodann die umfangreichen Arbeiten am Ba-Fe-S-System /3/, die bei kantenverknüpften Tetraedern eine Delokalisation der d-Elektronen zeigten, und schließlich die Mössbaueruntersuchungen an $Tl_3Fe_2S_4$ (Kap. 3) sowie $Na_3Fe_2S_4$ /12/, aus denen sich abermals ein gemittelter Valenzzustand für Fe ergab. Beim Ersatz von Fe durch Ga wurde in dem Kettengerüst von $Cs(GaFe)S_2$ für starke Verdünnungen ein deutlicher Momentzuwachs festgestellt /61/.

Als besonders aufschlußreich erwiesen sich die nicht-stöchiometrischen TlFe_xS_2 -Phasen mit $1,3 \leq x \leq 1,8$ (Kap. 4). Hier zeigten die Mössbauer-spektren, daß in den nur unvollständig mit Eisen besetzten Schichten aus kantenverknüpften Tetraedern gleichzeitig verschiedene Arten magnetischen Eisens und auch unmagnetisches Eisen auftreten, welche jeweils einer anderen Anzahl besetzter Nachbartetraeder entsprechen.

Nach der in den vorangehenden Kapiteln vertretenen Auffassung lassen diese experimentellen Ergebnisse zusammengekommen einen entscheidenden Einfluß der Eisennachbarn in kantenverknüpften Tetraedern auf den Wert des magnetischen Momentes erkennen. Es ist das nicht so erstaunlich, wie es zunächst erscheinen mag, da der Fe-Fe-Abstand für diese Anordnung nur etwa $2,65 \text{ \AA}$ beträgt und sich nicht groß von dem Wert $2,485 \text{ \AA}$ für metallisches Eisen unterscheidet. Um diese Schlußfolgerung nun aber auf eine sichere Grundlage zu stellen und auch eine quantitative Diskussion zu ermöglichen, sind hier für die zwei einfachsten und extremsten Beispiele, die kubische und die tetragonale Form von Eisenmonosulfid, selbstkonsistente Berechnungen der elektronischen Bandstruktur durchgeführt worden.

5.2 Rechentechnisches

Die LMT0 ("linear muffin-tin orbital")-Methode zur Lösung des Bandstrukturproblems im Festkörper /62/ stellt eines der schnellen und doch hinreichend genauen Näherungsverfahren dar, die ohne weiteres erlauben, selbstkonsistente Berechnungen für Verbindungen auszuführen. Die Wahl fiel hier auf gerade dieses Verfahren, weil dazu die von Skriver veröffentlichten und dokumentierten Programme /63/ zur Verfügung standen. Die im folgenden Abschnitt gegebene Darstellung beruht im wesentlichen auf

dem Artikel /62/ und dem Buch /63/, auf die für eine ausführliche Beschreibung verwiesen sei.

5.2.1 Skizze der LMT0-ASA-Methode

Will man, etwa um Einblick in die chemischen Bindungsverhältnisse zu erhalten, die elektronische Struktur eines Festkörpers berechnen, so hat man aus der Vielteilchen-Schrödingergleichung für das Festkörperpotential den Grundzustand zu ermitteln. Angesichts der Schwierigkeiten einer direkten Lösung des Vielteilchen-Problems werden statt dessen meist einzelne Elektronen in einem mittleren Potential aller übrigen betrachtet; in dieser Einelektronen-Näherung gilt dann

$$H|\psi\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (5.1)$$

mit einem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = -e^2 \sum_{\vec{R}} \frac{Z_R}{|\vec{r}-\vec{R}|} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\vec{r}), \quad (5.2)$$

das sich aus der Coulombanziehung der Atomkerne mit Ladungszahl Z_R an den Orten $\vec{R}$, der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen (Hartree-Potential) und einem Term $V_{xc}(\vec{r})$ für ihre Austauschwechselwirkung und Korrelation zusammensetzt. Die Elektronendichte $n(\vec{r})$ in (5.2) ergibt sich schließlich als Summe über alle besetzten Zustände des Systems,

$$n(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2. \quad (5.3)$$

Das Einteilchen-Problem (5.1, 2, 3) macht jetzt aber, ebenso wie der bekannte Hartree-Fock-Ansatz für freie Atome, die iterative Bestimmung einer selbstkonsistenten Lösung erforderlich.

Eine Begründung der Einelektronen-Näherung für Festkörper ist mit der Dichtefunktionaltheorie von Hohenberg, Kohn und Sham gegeben worden /64/: Es läßt sich ein Funktional für die Gesamtenergie angeben, das durch die korrekte Grundzustandsdichte des Vielteilchensystems minimiert wird. Wenn darin für den Beitrag $E_{xc}[n]$ von Austausch und Korrelation eine langsam veränderliche Dichte $n(\vec{r})$ angesetzt wird, so ist der Grundzustand durch die selbstkonsistente Lösung von (5.1, 2, 3) gegeben, wobei $V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}(n(\vec{r}))$ aus der Theorie des homogenen Elektronengases zu übernehmen ist. Diese lokale Näherung ("local density approximation", LDA) stellt dann die einzige Fehlerquelle dar; sie erscheint auch in Atomnähe, wo $n(\vec{r})$ stark variiert, tragbar, da V_{xc} hier von der kinetischen Energie überspielt wird.

Bei kristallinen Festkörpern finden sich im effektiven Potential die Kristallsymmetrien wieder. So hat die Translationssymmetrie zur Folge, daß sich die Einelektronen-Eigenzustände als Bloch-Funktionen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (5.4)$$

mit gitterperiodischem $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ schreiben lassen. Es genügt mithin, nur eine Gitterzelle zu betrachten. Die Eigenfunktionen $\psi_{\vec{k}}$ und die zugehörigen Energien $E_{\vec{k}}$ zeigen als Funktionen des Wellenvektors $\vec{k}$ dabei die Periodizität des reziproken Gitters, so daß $\vec{k}$ auf eine reziproke Zelle beschränkt werden kann; für diese Brillouinzone wählt man gewöhnlich die durch ihre Symmetrie ausgezeichnete Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters (Beispiele

le zeigt Abb. 5.2). Weil $\psi_{\vec{k}}$ und $E_{\vec{k}}$ als Funktionen von $\vec{k}$ weiter auch die volle Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls aufweisen, reicht es, nur einen "irreduziblen" keilförmigen Teilbereich der Brillouinzone zu benutzen (Abb. 5.2).

Die Energien $E_{\vec{k}}$ können für einen solchen Teilbereich nun längs der Symmetrielinien der Zone als sogenannte Bandstruktur dargestellt werden; die Symmetrielinien und -punkte werden dabei gewöhnlich mit (lateinischen wie griechischen) Großbuchstaben gekennzeichnet. Die Bezeichnungen sind für jeden Bravais-Gittertyp unterschiedlich, stets bezeichnet Γ jedoch das Zentrum ($k = 0$) der Brillouinzone (Abb. 5.2).

Durch Integration über die Brillouinzone läßt sich aus den Bänden $E_{\vec{k}}$ die Dichte $N(E)$ der Elektronenzustände in der Energie gewinnen. Bei der Auffüllung der Bänder mit den zur Verfügung stehenden Elektronen ergibt sich die Fermikante als Obergrenze der besetzten Zustände; sie liegt bei metallischen Festkörpern in einem Energiebereich mit von Null verschiedener Zustandsdichte $N(E)$.

Die übrigen, von den reinen Translationen verschiedenen, Kristallsymmetrien lassen sich zu einer gruppentheoretischen Klassifikation der Einelektronenzustände nach dem Transformationsverhalten ihrer Wellenfunktionen heranziehen. Jeder Zustand $\psi_{\vec{k}}$ wird dabei einer irreduziblen Darstellung der durch seinen Wellenvektor $\vec{k}$ bestimmten Symmetriegruppe zugeordnet und dementsprechend mit Ziffern bezeichnet, welche dem Kennbuchstaben für das Symmetrieelement der Brillouinzone, dem $\vec{k}$ angehört, nachgestellt werden. Solche Bezeichnungen sind in /65/ für alle Raumgruppen angegeben (Γ -Notation).

Für die hochsymmetrischen $\vec{k}$ -Punkte und -Linien der Brillouinzone spiegeln die Symmetriebezeichnungen die Entartung der Bänder wider und lassen für

eine vorgegebene Kristallstruktur die Symmetrien der an den Eigenzuständen beteiligten atomaren Orbitale erkennen; in den niedersymmetrischen $\vec{k}$ -Bereichen ist dagegen keine Entartung möglich, die Zustände enthalten Beiträge von allen Orbitalen, und die Bänder tragen alle die gleiche Symmetriebezeichnung (meist 1). Es zeigt sich dabei, daß Überkreuzungen von Bändern gleicher Symmetrie nicht vorkommen können und sich statt dessen sogenannte Hybridisierungslücken bilden.

Abgesehen von den bisher betrachteten Kristallsymmetrien erweist sich das Festkörperpotential $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ in Atomnähe wie bei den freien Atomen als nahezu kugelsymmetrisch und bei dichtgepackten Strukturen im interatomaren Bereich als äußerst flach. Es kann daher durch ein sogenanntes Muffin-Tin ("Waffeleisen")-Potential angenähert werden, das aus kugelförmigen Potentialtöpfen besteht, die über ein Gebiet mit konstantem Potential V_{MTZ} ("muffin-tin zero") verbunden sind. Ein solches Modell ist auch für offene Strukturen brauchbar, wenn deren Hohlräume als zusätzliche sphärische Atome ohne Kern ($Z = 0$) angesehen werden ("leere Kugeln").

Innerhalb der Potentialtöpfe (und auch im angrenzenden interatomaren Gebiet) nehmen die Eielektronen-Wellenfunktionen als Lösungen eines Zentralfeldproblems dann die Form

$$\psi_{lm}(E, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \phi_l(E, r) \quad (5.5)$$

an, wobei $\phi_l(E)$ die Lösung der radialen Schrödingergleichung für die Drehimpulsquantenzahl l bei der beliebig vorgebbaren Energie E ist und die Winkelabhängigkeit durch die Kugelflächenfunktionen Y_l^m beschrieben wird. Die vollständig im Inneren der Töpfe lokalisierten Rumpfstände werden sich dabei nur unwesentlich von jenen der freien Atome unterscheiden und kön-

nen hier außer Betracht gelassen werden.

Für die Valenzzustände besteht nun die Möglichkeit, die Eigenwerte $E^{\vec{k}}$ für den Gesamtkristall als diejenigen Energien zu erhalten, bei welchen die Blochsummen

$$\sum_{\vec{\tau}} e^{i\vec{k}\vec{\tau}} \psi_{Rlm}(E, \vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}) \quad (5.6)$$

der Partiallösungen (5.5) in den Einzeltöpfen bei $\vec{R}$ sich zu stetig-differenzierbaren Wellenfunktionen aneinanderfügen lassen ($\vec{\tau}$ durchlaufe hier alle Gittertranslationen $n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}$). Wegen der nicht-linearen Energieabhängigkeit erfordert dieser bei der KKR (Korringa-Kohn-Rostoker)-Methode eingeschlagene Weg aber einen hohen Rechenaufwand.

Bei den von Andersen eingeführten linearisierten Verfahren /62/ wird statt dessen ein Rayleigh-Ritz-Variationsansatz mit geeignet gewählten energieunabhängigen Basisfunktionen gemacht, der auf ein lineares Eigenwertproblem für die $E^{\vec{k}}$ führt. Bei der LMT0-Methode im besonderen finden als Basis "augmentierte Muffin-Tin-Orbitale" χ_{lm} Verwendung, die wie folgt definiert sind.

Im Inneren eines jeden Potentialtopfes wird anstelle von $\phi_l(E)$ in (5.5) die aus der Partiallösung $\phi_{vl} = \phi_l(E_{vl})$ zu einer unabhängig vorgegebenen Energie E_{vl} und ihrer Energieableitung $\dot{\phi}_{vl} = \partial \phi_l(E) / \partial E|_{E_{vl}}$ gebildete Ansatzfunktion

$$\phi_l(D, r) = \phi_{vl}(r) + \omega_l(D) \dot{\phi}_{vl}(r) \quad (5.7)$$

benutzt, die mit $D = -1 - 1$ so gewählt wird, daß sie am Rand des Topfes stetig und differenzierbar in r^{-1-1} übergeht. Im interatomaren Gebiet er-

gibt sich damit ein abklingendes Multipolverhalten

$$x_{lm}(\vec{r}) = i^{l'} y_l^{m'}(\hat{r}) r^{-l-1}, \quad (5.8)$$

das in allen übrigen Töpfen R des Kristalls durch eine wiederum glatt anschließende Linearkombination von $i^{l'} y_l^{m'}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}) \phi_{Rl}, (l', |\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}|)$ ergänzt wird ("Augmentation"), wobei die ϕ_l , mit $D = l'$ so gewählt sind, daß sie am jeweiligen Topfrand in $|\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}|^{l'}$ übergehen. Die eindeutig bestimmten Koeffizienten dieser Linearkombinationen, die im allgemeinen sämtliche l', m' umfassen, sind dann von den ϕ_{vl} , und $\dot{\phi}_{vl}$, in den Potentialtöpfen unabhängig und allein durch die Positionen $\vec{R}+\vec{\tau}$ der Töpfe im Kristall bestimmt.

Der Parameter D in (5.7) steht für die logarithmische Ableitung von ϕ_l am Rand $r = S$ des zugehörigen Potentialtopfes,

$$D\{\phi\} = \frac{S}{\phi(S)} \frac{\partial}{\partial r} \phi(r)|_S. \quad (5.9)$$

Es ist leicht zu sehen, daß zwischen dem energiewertigen Koeffizienten ω_l und $D\{\phi_l\}$ ein umkehrbarer Zusammenhang besteht, durch den ω_l für jedes vorgegebene D eindeutig bestimmt ist. Hierbei gehen die Größen $\phi_{vl}(S)$, $\dot{\phi}_{vl}(S)$, $D\{\phi_{vl}\}$ und $D\{\dot{\phi}_{vl}\}$ als "Potentialparameter" ein, die als Eigenschaften der Partiallösung zu E_{vl} allein vom Potential in dem betreffenden Einzeltopf abhängen.

Die Ansatzfunktionen ϕ_l sind als linearer Teil einer Taylorentwicklung in $(E - E_{vl})$ offenbar geeignet, die Energieabhängigkeit der Partiallösungen $\phi_l(E)$ in einem Bereich um E_{vl} zu erfassen. Dabei zeigt sich, daß $\phi_{vl}(r)$ und $\dot{\phi}_{vl}(r)$ im eigenen Potentialtopf zueinander orthogonal sind.

Weiter erweisen sich neben den $\phi_{\nu l}(r)$ auch die $\dot{\phi}_{\nu l}(r)$ als zu den jeweiligen Rumpfungszuständen orthogonal, so daß die damit gebildeten augmentierten Orbitale χ_{lm} die wünschenswerte Orthogonalität zu allen Rumpfungszuständen des Kristalls besitzen.

Das allgemeine r^{-1} -Verhalten (5.8) bewirkt eine gute Lokalisation der Muffin-Tin-Orbitale, die ihre Normierbarkeit gewährleistet. Allerdings können die so festgelegten Orbitale im interatomaren Gebiet als Lösungen der Laplace-Gleichung $\nabla^2 \chi = 0$ nur Wellenfunktionen mit verschwindender kinetischer Energie ($E - V = 0$) darstellen. Weil diese Eigenschaft aber mit der nützlichen Energieunabhängigkeit der bei der Augmentation eingehenden Koeffizienten verknüpft ist, wird nun das interatomare Gebiet zweckmäßigerweise einfach eliminiert, indem die sphärischen Potentialtöpfe zu leicht überlappenden Kugeln ausgedehnt werden, deren Gesamtvolumen dem Kristallvolumen entspricht ("atomic sphere approximation", ASA).

Bildet man mit den Muffin-Tin-Orbitalen für jede der atomaren Kugeln R in einer Elementarzelle die Blochsummen

$$\chi_{Rlm}^{\vec{k}} = \sum_{\vec{\tau}} e^{i\vec{k}\vec{\tau}} \chi_{Rlm}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}), \quad (5.10)$$

so erhält man mit der Hamiltonmatrix

$$H_{R'l'm'Rlm}^{\vec{k}} = \langle \chi_{R'l'm'}^{\vec{k}} | H | \chi_{Rlm}^{\vec{k}} \rangle$$

und der Überlappmatrix

$$O_{R'l'm'Rlm}^{\vec{k}} = \langle \chi_{R'l'm'}^{\vec{k}} | \chi_{Rlm}^{\vec{k}} \rangle$$

ein Eigenwertproblem der Form

$$\sum_{Rlm} (H_{R'l'm'Rlm}^{\vec{k}} - E \alpha_{R'l'm'Rlm}^{\vec{k}}) \alpha_{Rlm}^{\vec{k}} = 0. \quad (5.11)$$

Die Matrizen $H_{R'l'm'Rlm}^{\vec{k}}$ und $\alpha_{R'l'm'Rlm}^{\vec{k}}$ sind hierbei zum einen - nach Kugelbereichen getrennt - vom Kristallpotential abhängig; zur Beschreibung dieser Abhängigkeit genügen als Standardparameter neben den Integralen $\langle \phi_{v1}^2 \rangle$ (es sei $\langle \phi_{v1}^2 \rangle = 1$) die Größen $\omega_1(-1,1)$, $S\phi_1(-1,1,S)$ und $\phi_1(-1,1,S)/\phi_1(1,S)$ für jede der Kugeln. Zum anderen sind sie über die Augmentationskoeffizienten durch die Kugelpositionen im Kristall bestimmt; dieser Einfluß läßt sich in potential- und energieunabhängigen "kanonischen" Strukturkonstanten $S_{R'l'm'Rlm}^{\vec{k}}$ zusammenfassen, die für eine vorgegebene Kristallstruktur nur einmal als Gittersummen berechnet werden müssen. Die Strukturkonstanten sind zudem gegenüber gleichförmiger Gitterausdehnung invariant.

Infolge der Linearisierung (5.7) sind die aus der Eigenwertgleichung (5.11) bestimmten Energiewerte $E^{\vec{k}}$ und die zugehörigen Eigenvektoren $\alpha^{\vec{k}}$ gegenüber den exakten Lösungen für ein Muffin-Tin-Potential mit Fehlern vierter Ordnung in $(E - E_{v1})$ behaftet. Die Wellenfunktionen $\sum_{Rlm} \alpha_{Rlm}^{\vec{k}} \phi_{Rlm}^{\vec{k}}$ weisen dagegen Fehler zweiter Ordnung auf, doch lassen sich aus ihnen leicht Funktionen erhalten, deren Fehler ebenfalls $\propto (E - E_{v1})^4$ ist /62/. In der Praxis erweist sich die Linearisierung über den Energiebereich von meist weniger als 1 Ry (13,6 eV) Breite, in dem die Partiallösungen $\phi_1(E)$ an besetzten Valenzzuständen beteiligt sind, normalerweise als völlig ausreichend.

Es zeigt sich ferner, daß gewöhnlich schon eine minimale Basis mit nur einem Satz von s-, p- und d-Orbitalen (und eventuell f-Orbitalen) in jeder Kugel eine gute Beschreibung der Valenzelektronen ermöglicht. Die Eigenwertgleichung (5.11) kann dann auf Quantenzahlen $1 \leq 2$ (9 Orbitale pro Kugel)

oder $l \leq 3$ (16 Orbitale) beschränkt werden.

Die Aufteilung des Kristallvolumens in leicht überlappende Kugelbereiche (ASA) hat weitere Fehler zur Folge, die mit einem Störungsansatz erster Ordnung für ein nicht sphärisches Fehlpotential berücksichtigt werden können; zugleich läßt sich dabei noch ein Ausgleich für die Vernachlässigung von Orbitalen mit höherem l anbringen. Die Korrektur wird durch Zusatzterme in den Matrizen $H^{\vec{k}}$ und $O^{\vec{k}}$ bewirkt, die allerdings die Berechnung zusätzlicher Strukturkonstanten erfordern ("combined correction terms"). In den Energien verbleiben danach nur noch kleine Fehler der Ordnung $(E - V_{MTZ})^2$.

Die selbstkonsistente Lösung des Einelektronen-Ersatzproblems (5.1, 2, 3) kann jetzt wie folgt bewerkstelligt werden:

Ausgehend von versuchsweise angesetzten sphärischen Elektronendichten in den Kugelbereichen wird zunächst durch Lösen der Poissongleichung in jeder Kugel der Hartree-Term des Potentials (5.2) gewonnen; die Wechselwirkung mit den anderen Kugeln wird im Rahmen der Annahme sphärischer Atome (ASA) über Madelung-Konstanten für deren Gesamtladungen berücksichtigt. Aus der radialen Schrödingergleichung werden dann für jede Kugel R die Wellenfunktionen $\phi_{vRl}(r)$ und daraus die für die Eigenwertgleichung (5.11) benötigten Potentialparameter bestimmt. Zur Vermeidung von Fehlern bei höheren Kernladungszahlen Z empfiehlt es sich, hier grundsätzlich die "skalar-relativistische" Dirac-Gleichung zu benutzen, bei der nur die Spin-Bahn-Aufspaltung unberücksichtigt bleibt /62/.

Sodann wird die LMT0-Eigenwertgleichung (5.11) für ein gleichmäßiges Netz von $\vec{k}$ -Punkten im irreduziblen Teilbereich der Brillouinzone gelöst, und es werden durch Integration über die Brillouinzone partielle Zustandsdich-

ten ermittelt, die nach den Kugeln R einer Elementarzelle sowie den einzelnen l -Werten getrennt, über m aber summiert sind. Die auf die betreffenden Stützenergien $E_{\nu Rl}$ bezogenen Momente des besetzten Bereichs dieser Rl -Zustandsdichten werden in Verbindung mit den radialen Wellenfunktionen $\phi_{\nu Rl}(r)$ und ihren Energieableitungen schließlich zur Bildung neuer, infolge der m -Summation sphärisch gemittelter, Elektronendichten benutzt.

Um nun eine selbstkonsistente Lösung zu erhalten, sind die genannten Schritte so lange zu wiederholen, bis die Elektronendichte unverändert bleibt; die selbstkonsistente Dichte kann dann zur Bestimmung von Grundzustandseigenschaften wie der Gesamtenergie oder des elektronischen Drucks herangezogen werden. Für den Start der Iteration bietet es sich an, Elektronendichten aus relativistischen Hartree-Fock-Rechnungen für freie Atome einzusetzen, die nach Rumpf- und Valenzschalen zu trennen und in geeigneter Weise an die Kugelvolumina im Festkörper anzupassen sind. Die Rumpfdichten können dann während der Iteration unverändert beibehalten werden ("frozen core approximation").

In dieser Selbstkonsistenzschleife läßt sich bei der LMT0-ASA-Methode eine Näherung anbringen, die in vielen Fällen eine starke Verringerung des Rechenaufwandes mit sich bringt /63/. Sie beruht darauf, daß für ein geändertes Potential die logarithmischen Ableitungen $D\{\phi_{Rl}(E^{\vec{k}})\}$ der Partiallösungen zu den Bandenergien $E^{\vec{k}}$ in dem Maße unverändert bleiben, wie Änderungen der $(Rl, R'l')$ -Hybridisierung vernachlässigt werden können. Die partiellen Rl -Zustandsdichten lassen sich daher unter Umgehung einer neuen Bandberechnung näherungsweise auch aus denen der vorangehenden Iteration durch eine Umskalierung $E(D(E))$ gewinnen, welche mit den für das alte Potential gültigen Funktionen $D_{Rl}(E)$ und den für das neue Potential gültigen Umkehrfunktionen $E_{Rl}(D)$ auszuführen ist. Eine Lösung der LMT0-Eigenwert-

gleichung wird dann erst wieder erforderlich, wenn so eine vorläufige Selbstkonsistenz erreicht ist.

Es lassen sich im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ohne weiteres auch spinabhängige Elektronendichten $n^\uparrow(\vec{r})$ und $n^\downarrow(\vec{r})$ einführen /65/; bei $n^\uparrow \neq n^\downarrow$ werden sich die Terme $V_{xc}^\uparrow(n^\uparrow, n^\downarrow) = V_{xc}^\downarrow(n^\uparrow, n^\downarrow)$ für Austausch und Korrelation (5.2) dann für beide Spineinstellungen unterscheiden. Hierdurch wird insbesondere für delokalisierte Valenzelektronen die Beschreibung der Spinpolarisation in magnetischen Festkörpern ermöglicht ("itineranter Magnetismus"). Im Fall einer ferromagnetischen Polarisation werden die Bänder bei unveränderter Symmetrie dann getrennt für beide Spineinstellungen durch unterschiedliche Potentialparameter bestimmt, wohingegen im antiferromagnetischen Fall eine Symmetrieeinbidrigung auftritt, aber die Bänder für beide Spineinstellungen zusammenfallen. Aus selbstkonsistenten Spindichten lassen sich hier schließlich auch magnetische Momente für den Grundzustand erhalten.

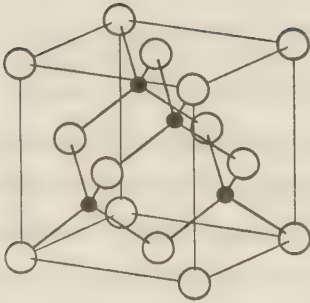
5.2.2 Dokumentation der Vorgabedaten

Die Berechnung einer Bandstruktur erfordert zum einen die Vorgabe der Kristallstruktur und zum anderen die Festlegung der atomaren Bestandteile. Die hier durchgeführten Berechnungen für kubisches und tetragonales FeS unterscheiden sich nur in Bezug auf den ersten Punkt.

Die Kristallstrukturen von kubischem und tetragonalem FeS sind in Abb. 5.1 gezeigt, um ihre Beziehung herauszustellen. Während das Bravaisgitter einmal kubisch-flächenzentriert und einmal einfach-tetragonal ist, stellt das Schwefel-Teilgitter der zweiten Phase doch nur eine leichte Verzerrung des kubisch-dichtgepackten Teilgitters der ersten dar. Die Unterscheidung bei-

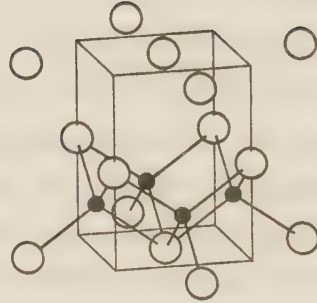
a)

T_d^2



b)

D_{4h}^7



● Fe

○ S

Abb. 5.1: Die Kristallstruktur von (a) kubischem FeS (Zinkblende-Raumgruppe T_d^2) und (b) tetragonalem FeS (Raumgruppe D_{4h}^7). Die tetragonale Zelle ist 45° um die z-Achse gedreht; sie umfaßt doppelt so viele Atome wie die primitive Zelle der kubischen Phase.

der Phasen wird durch eine unterschiedliche Verteilung von Eisen in den tetraedrischen Gitterlücken bewirkt, bei der sich für das tetragonale FeS translatorisch ungleichwertige Atome ergeben. Dementsprechend nimmt die tetragonale Zelle gegenüber der primitiven Zelle der kubischen Zinkblende-Phase ungefähr das zweifache Volumen ein; sie enthält zwei Atome von jeder Sorte, und die Atome eines jeden Paares besetzen kristallographisch äquivalente Lagen. Die Fe-Atome bilden dabei senkrecht zur tetragonalen Achse liegende zweidimensionale Quadratgitter, deren Abstand etwa das Doppelte der Gitterkonstante innerhalb der Gitterebenen beträgt.

Die Strukturdaten für die hier ausgeführten Rechnungen wurden den Arbeiten /48/ und /57/ entnommen und sind in Tab. 5.1 wiedergegeben. Für die z-Ko-

FeS	kubisch	tetragonal
Raumgruppe	$T_d^2(F\bar{4}3m)$, Nr. 216	$D_{4h}^7(P4/nmm)$, Nr. 129
a =	5,42 Å	3,678 Å
c/a =	-	1,370
S_{WS} =	1,334 Å	1,267 Å
Fe in 4a:	(0; 0; 0)	2a: (0; 0; 0), (0,5; 0,5; 0)
S in 4c:	(0,25; 0,25; 0,25)	2c: (0; 0,5; 0,258); (0,5; 0; 0,742)
E1 in 4b:	(0,5; 0,5; 0,5)	2b: (0; 0; 0,5), (0,5; 0,5; 0,5)
E2 in 4d:	(0,75; 0,75; 0,75)	2c: (0,5; 0; 0,258), (0; 0,5; 0,742)

Tab. 5.1: Die in den LMT0-Rechnungen benutzten Strukturdaten für kubisches und tetragonales FeS bei Zimmertemperatur /48, 57/. Die Raumgruppennummern beziehen sich auf Ref. 5; S_{WS} bezeichnet den mittleren atomaren Wigner-Seitz-Radius; die Koordinaten sind gegenüber denen in Abb. 5.1 verschoben.

ordinate von Schwefel in tetragonalem FeS ist kein genauer Wert veröffentlicht; es wurde daher von einer regelmäßig tetraedrischen Eisenumgebung ausgegangen, die dem Wert $z = \frac{1}{4} \sqrt{2} a/c$ entspricht. Aus ersten Versuchen, die zu unphysikalischen Bändern führten, war zu schließen, daß die Beschreibung des elektronischen Potentials durch sphärische Atome wegen des niedrigen Füllfaktors bei beiden Strukturen die Einführung zusätzlicher Zentren erforderlich macht; die Lagen dieser mit E1 und E2 bezeichneten "leeren Kugeln" sind in Tab. 5.1 mit aufgeführt. Für Schwefel wird in dem tetragonalen Monosulfid eine Unterbesetzung von einigen Prozent angegeben /67/, die hier vernachlässigt werden kann.

Bandrechnungen, die mit der LMT0-Methode ausgeführt werden, sind parameterfrei, wenn man von der Aufteilung in die einzelnen atomaren und leeren Kugeln absieht. Für alle Kugeln wurde hier einfach der gleiche Radius ge-

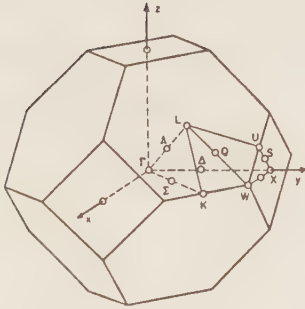
wählt, so daß die mit unterschiedlichen Kugelgrößen einhergehende unregelmäßige Überlappung vermieden wird. Der durch die experimentellen Gitterkonstanten bestimmte gemeinsame Radius stellt sich bei der tetragonalen Phase als um 5 % kleiner heraus (Tab. 5.1). Die hier getroffene Wahl wurde auch durch Berichte von unbefriedigenden Ergebnissen beeinflusst, die auf stark verschiedenen ionischen Radien beruhten /68/.

Die atomaren Daten gehen in der Form getrennter Rumpf- und Valenzladungsdichten ein, welche aus selbstkonsistenten Dirac-Slater-Rechnungen für die freien Atome erhalten wurden; dabei wurden die Konfigurationen $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ für Fe und $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ für S benutzt. Bei der Banditeration wurde für alle Atome und leeren Kugeln je ein Satz von s-, p- und d-Valenzorbitalen eingesetzt, womit sich für die tetragonale Phase ein LMT0-Eigenwertproblem der Dimension 72×72 ergibt. In allen Rechnungen wurde die von Barth und Hedin /66/ angegebene Parameterisierung des Austausch- und Korrelationspotentials verwendet.

Um die Handhabung der vier verschiedenen Atomsorten und der für tetragonales FeS benötigten Gesamtzahl von acht Atomen pro Zelle zu ermöglichen, war eine Modifikation der Programme von Skriver erforderlich. In den LMT0-Gleichungen wurde bei den Berechnungen die Korrektur mit den sogenannten "combined correction terms" für das interatomare Gebiet /62/ angebracht. Die Energiestützstellen E_v der LMT0-Linearisierung wurden einer Angleichung an den Schwerpunkt des besetzten Bereichs der jeweiligen Bänder überlassen. Zustandsdichten wurden mit einer Auflösung von 2 mRyd berechnet. Die Iteration wurde bei dem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einem Netz von 240 $(13 \times 13 \times 13) \vec{k}$ -Punkten und bei dem einfach-tetragonalen Gitter mit einem Netz von 315 $(9 \times 9 \times 7) \vec{k}$ -Punkten im irredu-

ziblen Teilbereich der Brillouinzone (Abb. 5.2) zur Selbstkonsistenz geführt.¹

a)



b)

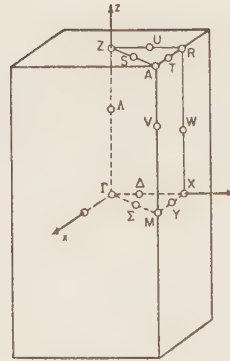


Abb. 5.2: Die Brillouinzone des (a) kubisch-flächenzentrierten und (b) einfach-tetragonalen Bravaisgitters; sie stimmen mit den Wigner-Seitz-Zellen des kubisch-innenzentrierten bzw. einfach-tetragonalen Gitters überein. Eingetragen sind die Symmetriepunkte und -linien für einen irreduziblen Teilbereich mit ihren üblichen Bezeichnungen. Nach /69/.

¹Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Ruhr-Universität auf einem Rechner des Typs CDC-Cyber 855 unter dem virtuellen Betriebssystem NOS/VE ausgeführt.

5.3 Die berechneten Bandstrukturen

5.3.1 Unmagnetische Bandstrukturen

Da die kubische Phase von Eisenmonosulfid nach den experimentellen Erkenntnissen bei Zimmertemperatur als paramagnetisch anzusehen ist /48/ und sich die tetragonale Phase bei allen Temperaturen zweifelsfrei als unmagnetisch erweist /57/, wurden zunächst Berechnungen durchgeführt, bei denen eine Spinpolarisation nicht zugelassen war. Die so erhaltenen selbstkonsistenten LMTO-Bänder sind in Abb. 5.3 entlang der Symmetrielinien der betref-

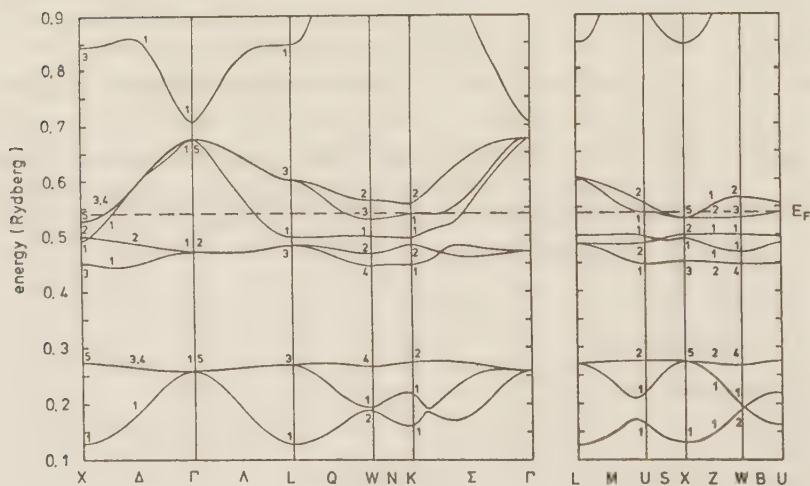


Abb. 5.3a: Der S-3p- und Fe-3d-Bereich der selbstkonsistenten unmagnetischen LMTO-Bandstruktur von kubischem FeS. Die Bandenergien sind auf das mittlere interatomare Potential bezogen; E_F zeigt die Fermi-kante an. Die Symmetriearbeitungen folgen der Notation aus /73/, wobei Fe als Ursprung für die Punktoperationen benutzt wird; die Bezeichnung der Symmetriepunkte und -linien ist in Abb. 5.2 erklärt.

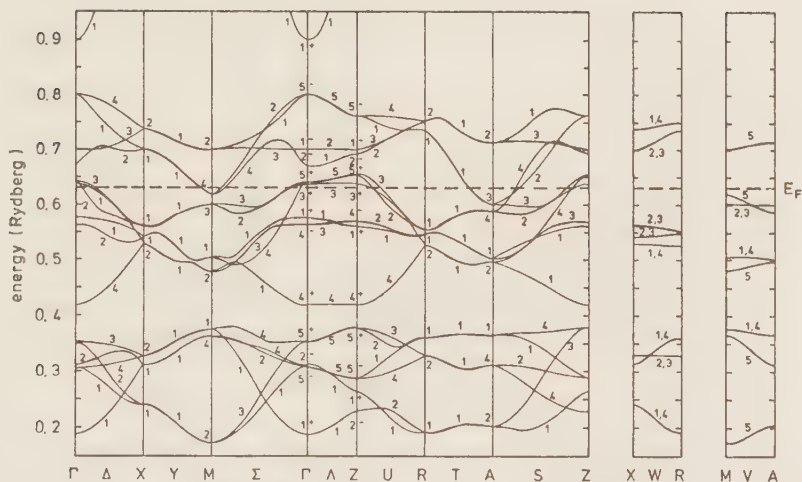


Abb. 5.3b: Der S-3p- und Fe-3d-Bereich der selbstkonsistenten unmagnetischen LMTO-Bandstruktur von tetragonalem FeS. Die Bandenergien sind auf das mittlere interatomare Potential bezogen; E_F zeigt die Fermikante an. Die Symmetriangaben folgen der Notation aus /65/; die Bezeichnung der Symmetriepunkte und -linien ist in Abb. 5.2 erklärt. Wegen der Zellverdopplung tritt hier die doppelte Anzahl Bänder auf.

fenden Brillouinzone gezeigt und die dazugehörigen Zustandsdichten in Abb. 5.4 dargestellt. Als Energienullpunkt ist für jede Phase das jeweilige mittlere interatomare Potential aus dem LMTO-ASA-Formalismus gewählt worden, so daß absoluten Energiewerten keine unmittelbare Bedeutung zukommt. In Abb. 5.3 sind die untersten Valenzbänder fortgelassen worden, um den Zentralbereich genauer zeigen zu können. Wegen des Vorliegens von zwei Atomen jeder Sorte in der primitiven Zelle treten bei der tetragonalen Phase doppelt so viele Bänder auf.

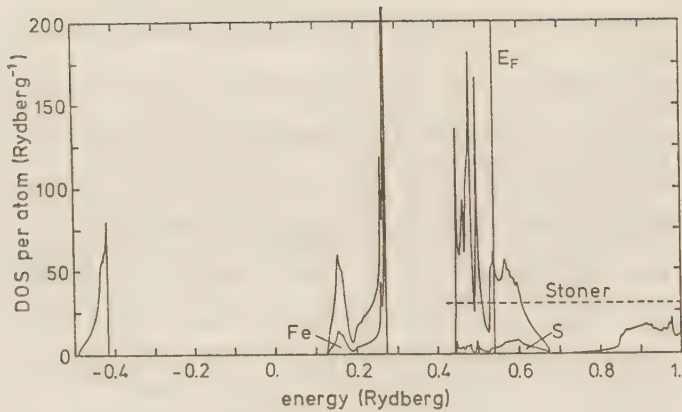


Abb. 5.4a: Die LMTO-Gesamtzustandsdichte (DOS) für unmagnetisches kubisches FeS. Mit eingetragen sind die Teilbeträge der Fe-Kugeln zum S-3p-Bereich und der S-Kugeln zum Fe-3d-Bereich, die kritische Stoner-Zustandsdichte für ferromagnetische Spinpolarisation sowie die Fermienergie E_F . Die Energien sind auf das mittlere interatomare Potential bezogen.

Aus den Abbildungen lassen sich unmittelbar zwei beiden Phasen gemeinsame Merkmale ablesen: Erstens teilen sich die besetzten Valenzzustände in drei Bandbereiche auf, in denen jeweils eine bestimmte Herkunft der Orbitale vorherrscht und die somit als S-3s-, S-3p- und Fe-3d-Bänder bezeichnet werden können. Zweitens ist festzustellen, daß die Fermikante den ununterbrochenen Fe-3d-Bereich schneidet, womit sich beide Verbindungen als metallisch erweisen. Es sei im voraus bemerkt, daß diese Ergebnisse bei Berücksichtigung einer ferromagnetischen Spinpolarisation weiterhin bestehen bleiben.

Um den offensichtlich metallischen Zustand richtig einordnen zu können,

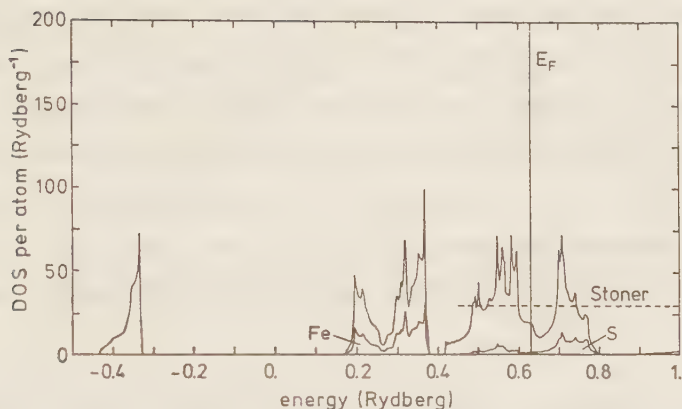


Abb. 5.4b: Die LMTO-Gesamtzustandsdichte (DOS) für unmagnetisches tetragonales FeS. Mit eingetragen sind die Teilbeiträge der Fe-Kugeln zum S-3p-Bereich und der S-Kugeln zum Fe-3d-Bereich, die kritische Stoner-Zustandsdichte für ferromagnetische Spinpolarisation sowie die Fermienergie E_F , die hier in einem zentralen Minimum des Fe-3d-Bereichs zu liegen kommt. Die Energien sind auf das mittlere interatomare Potential bezogen.

sollten die tetraedrischen Sulfide denen mit mehr oder weniger verzerrter oktaedrischer Koordination gegenübergestellt werden. Kubisches Eisendisulfid (Pyrit) ist halbleitend und besitzt kein inneres magnetisches Moment /70/; Bandstrukturechnungen haben hierfür wie auch für die eng verwandte orthorhombische Modifikation Markasit eine Niedrigspin ("low-spin")-Konfiguration mit einer Trennung in leere e_g - und gefüllte t_{2g} -d-Bänder bestätigt /71/. Hexagonales Monosulfid nahe der Nennstöchiometrie (Troilit) ist antiferromagnetisch und erfährt bei etwa 420 K eine kristallographische Umwandlung mit einem Übergang vom Halbleiter zum Metall /72/. Für Troilit scheinen keine Bandrechnungen vorzuliegen.

In Abb. 5.3 sind auch Symmetriebezeichnungen zu den verschiedenen Symmetriepunkten und -linien in den Brillouin-zonen (Abb. 5.2) eingetragen. An den Symmetriepunkten wurden sie anhand der LMT0-Eigenvektoren ermittelt und für die mit diesen verbundenen Linien aus Kompatibilitätsrelationen bestimmt.¹ Es ließen sich so einige Unsicherheiten hinsichtlich der Überkreuzung von Bändern ausräumen. Bei der Zinkblende-Struktur findet die verbreitete Notation von Parmenter /73/ Verwendung, wobei Fe als Ursprung für die Punktoperationen benutzt wird, und bei der tetragonalen Struktur folgt die Bezeichnung der von Bradley und Cracknell /65/ angegebenen Γ -Notation.

Zusätzliche numerische Kenndaten der selbstkonsistenten elektronischen Strukturen sind zu beiden Phasen in Tab. 5.2 aufgeführt; es läßt sich dazu folgendes bemerken.

Die partiellen Zustandsdichten an der Fermikante; und besonders die Fe-d-Zustandsdichte, unterscheiden sich beträchtlich. Wie aus Abb. 5.4 zu entnehmen ist, beruht der Unterschied darauf, daß die Fermikante sich bei der kubischen Phase im höhergelegenen t_2 -Bandbereich bei großer Dichte befindet, während sie bei der tetragonalen Phase in einem tiefen zentralen Minimum der Zustandsdichtekurve zu liegen kommt. Die s-, p- und d-Besetzungszahlen und die elektronischen Gesamtladungen der einzelnen atomaren Kugeln sind von der Wahl der Kugelradien abhängig und erlauben daher zu chemischen Fragestellungen, die die Fe-Valenz und die Ionizität oder Kovalenz der Fe-S-Bindung betreffen, keine direkten Aussagen, doch zeigt ein Vergleich beider Phasen, daß sie einander in dieser Hinsicht sehr ähnlich sind. Bei der hier getroffenen Wahl gleicher Radien ergibt sich für das

¹ Die Kompatibilitätsrelationen und die bei den Symmetrien jeweils möglichen Orbitalbeiträge sind im Anhang 7.2 für beide Kristallstrukturen angegeben.

FeS		kubisch				tetragonal			
Atom	Fe	S	E1	E2	Fe	S	E1	E2	
DOS(E_F) pro Atom		(Ry^{-1})							
s	0,43	0,06	0,11	0,29	0,02	0,01	0,18	0,07	
p	1,10	2,52	0,48	1,27	0,51	0,96	0,17	0,51	
d	48,84	0,65	0,24	0,67	15,92	0,35	0,06	0,15	
NOS pro Atom									
s	0,40	1,69	0,27	0,30	0,42	1,67	0,24	0,32	
p	0,39	3,50	0,34	0,23	0,50	3,23	0,29	0,28	
d	6,44	0,20	0,14	0,10	6,60	0,21	0,13	0,12	
$q(e)$	0,77	0,61	-0,76	-0,63	0,48	0,90	-0,66	-0,71	
Orbital	$(3z^2-r^2, x^2-y^2)(xy, xz, yz)$				$3z^2-r^2$	x^2-y^2	xy	(xz, yz)	
Fe-d-NOS	3,19		3,24		1,55	1,20	1,27	2,58	
p	(MPa)	-0,19				0,11			
E_F-V_S	(Ry)	0,540				0,630			

Tab. 5.2: Numerische Kenndaten der elektronischen Strukturen von unmagnetischem kubischem und tetragonalem FeS aus selbstkonsistenten LMTO-Rechnungen. Unter DOS sind für die einzelnen Kugelbereiche die partiellen s-, p- und d-Zustandsdichten bei der Fermienergie E_F und unter NOS die entsprechenden Besetzungszahlen angegeben; q bezeichnet die Ladungen der Kugeln, p den Gesamtdruck und V_S das mittlere interatomare Potential. Die Orbitalkoordinaten beziehen sich auf die kubische Zelle.

kubische Sulfid fast gar kein Ladungsübertrag zwischen Fe und S und für die tetragonale Phase ein nur geringer Übertrag. Zu den Fe-3d-Besetzungen sind schließlich noch die einzelnen Anteile der Orbitale mit unterschiedlicher Winkelabhängigkeit angegeben.

Unter den übrigen Einträgen in Tab. 5.2 gibt der Gesamtdruck (die Ablei-

tung der Gesamtenergie nach dem Volumen) zu erkennen, daß die theoretische Gleichgewichtsgitterkonstante bei der kubischen Phase niedriger liegt als der experimentelle Wert in Tab. 5.1, wohingegen sie bei der tetragonalen Phase geringfügig größer ausfällt. Es wird sich bei Berücksichtigung einer Spinpolarisation für die kubische Phase aber eine deutliche Veränderung des Druckes zeigen. Ein Versuch, die theoretischen Gleichgewichtskonstanten zu ermitteln, wurde nicht gemacht. Als letztes ist noch der Abstand der Fermikante vom mittleren interatomaren LMTO-ASA-Potential aufgeführt.

Die Frage der Ionizität oder Kovalenz bei der Fe-S-Bindung verdient genauer behandelt zu werden. Der Bindungscharakter äußert sich in dem Ausmaß der Hybridisierung, das in Abb. 5.4 gezeigt ist; für beide Phasen ist dabei festzustellen, daß der Beitrag der Schwefelkugeln zum Fe-d-Band gering ist (ungefähr 10 %), während der Anteil der Eisenkugeln am S-p-Band beträchtlich ist (ungefähr 30 %). Die Unausgeglichenheit steht mit der Wahl gleicher Radien für die Kugeln im Zusammenhang, mit der demnach das Volumen von Fe als zu groß und dasjenige von S als zu klein angesetzt wird. Zieht man dies in Betracht, so lassen das geringe Ausmaß kovalenter Vermischung, das Fehlen ausgeprägt antibindender Zustände und das Vorhandensein eines klar abgesetzten gefüllten Schwefelbandes es zu, die Fe-S-Bindung in beiden Phasen als vorwiegend ionisch einzustufen.

Eine verwandte Frage betrifft das Ausmaß einer Delokalisation der d-Orbitale, das aus einer $\vec{k}$ -Abhängigkeit der Kugelbesetzung ablesbar ist. Es zeugt von einer solchen Delokalisation, daß das Verhältnis der t_2 - zu den e-Zuständen für die kubische Phase nahe bei 3/3 liegt (Tab. 5.2) und nicht, wie für Fe^{2+} -Ionen in einem tetraedrischen Kristallfeld zu erwarten, 2/4 beträgt.

Aus Abb. 5.3a ist für das kubische Sulfid eine Leitungsbanddispersion von etwa 0,2 Ry (2,5 eV) zu ersehen, die auf eine für d-Bänder typische große effektive Masse und niedrige Beweglichkeit der Elektronen schließen läßt. Sie übertrifft jedoch deutlich die Valenzbanddispersion, die für den antiferromagnetischen Halbleiter Chalkopyrit erhalten wurde /74/ (etwa 1 eV). Wegen der mit der Herstellung reiner Proben verbundenen Schwierigkeiten sind für kubisches FeS keine Leitfähigkeitsdaten bekannt. Für n- und p-leitende Chalkopyritproben sind jeweils Leitfähigkeitswerte von $500 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $20 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und sehr kleine Beweglichkeiten von $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ veröffentlicht worden /75/.

Es ist nun nach dem Grund für die Umgruppierung der Bänder in der tetragonalen Phase zu fragen, die dann zu der kleinen Zustandsdichte an der Fermikante führt. Damit ein Vergleich beider Phasen besser möglich ist, sind in Abb. 5.5 die Bandenergien am Γ -Punkt gemeinsam in einem Diagramm dargestellt, und um eine Beziehung zwischen den Energieniveaus herzustellen, sind die hauptsächlich beteiligten Fe- und S-Orbitale eingetragen. Die Koordinatenangaben in Abb. 5.5 beziehen sich auf die kubische Zelle; man hat zu beachten, daß die tetragonalen Koordinaten um die z-Achse um 45° gedreht sind (Abb. 5.1), wobei die (x^2-y^2) - und xy-Orbitale ineinander überführt werden. Die Ähnlichkeiten und Unterschiede beider Phasen lassen sich jetzt wie folgt deuten.

Den nicht sehr großen Unterschieden in der Lage und in dem Hybridisierungsgrad der Bänder nach zu urteilen, ist die Fe-S-Bindung bei beiden Phasen sehr ähnlich; dies erscheint in Anbetracht der gemeinsamen tetraedrischen Koordinaten verständlich. Darüber hinaus bemerkt man eine Verbreiterung der S-p- und Fe-d-Bänder. Hinsichtlich der Fe-d-Bänder gibt Abb. 5.5 zu erkennen, daß die Verbreiterung im wesentlichen von einer Aufspaltung der

Phase demnach durch eine beträchtliche Fe-Fe-Wechselwirkung ergänzt, die eine Umgruppierung und Aufspaltung der d-Bänder hervorruft; dies erklärt die Unzulänglichkeit einer einfachen ionischen Vorstellung, die Eigenschaften von tetragonalem FeS zu beschreiben.

Hinsichtlich der S-p-Bänder läßt sich die erhöhte Bandbreite auf die starke Abweichung von kubischer Umgebungssymmetrie und auf einen verstärkten direkten S-S-Kontakt in den kleineren leeren Tetraedern, die zwischen den Fe-besetzten Schichten auftreten, zurückführen.

Der Unterschied zwischen beiden Phasen spiegelt sich auch in den Besetzungszahlen der einzelnen Fe-d-Orbitale wieder, die in Tab. 5.2 aufgeführt sind. Bei der tetragonalen Phase finden sich noch mehr Elektronen in den t_2 -Orbitalen, wodurch das Verhältnis der t_2 - zu den e-Zuständen von bei der kubischen Phase 3/3 nach 3,5/2,5 verschoben wird; die nicht ganzzahligen Besetzungen zeigen dabei wieder eine Delokalisation der d-Orbitale. Es ist für die hier erhaltenen Besetzungszahlen auch eine erfreuliche Übereinstimmung mit Überlegungen von Goodenough festzustellen, der von gepaarten Elektronen im $(3z^2-r^2)$ -Orbital ausging /76/.

Bei der tetragonalen Phase weist die Leitungsbanddispersion eine ausgeprägte Anisotropie auf (Abb. 5.3b), die mit der Anisotropie des Eisen-Teilgitters im Zusammenhang steht. Für die tetragonale Ebene (r-X-M-r, Z-R-A-Z) zeigt der Wert von 0,2 Ry eine Beweglichkeit an, die derjenigen in der kubischen Phase vergleichbar ist; die Leitungselektronen können aber die leeren Schwefel-Tetraeder nicht überwinden. Bertaut et al. /57/ haben indes von einem nicht-metallischen Verhalten berichtet, doch ist dieses Ergebnis als fraglich angesehen worden /58/. An einer polykristallinen Probe der strukturgleichen Selenverbindung wurde bei einer sorgfältigen Messung denn auch ein metallisches Verhalten mit einer Leitfähig-

keit von $200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur erhalten /77/.

Man ist versucht, die LMT0-Daten für tetragonales FeS zur Abschätzung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Eisen-Atomkernes heranzuziehen.

Bei der Mössbauerspektroskopie wird überraschenderweise ein verschwindend kleiner Feldgradient festgestellt, der unterhalb der experimentellen Auflösung bleibt /57/, so daß die Kompensation eines atomaren und eines Gitterbeitrages anzunehmen ist (Abschnitt 4.4.3). Die Daten aus Tab. 5.2 zeigen, daß die t_2 -Orbitale eine nahezu kubische Symmetrie beibehalten und daß der atomare Feldgradient von 0,35 überschüssigen Elektronen im $(3z^2-r^2)$ -Orbital herrührt, womit sich eine negative Komponente V_{zz} der Größenordnung $-5 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ ergibt. Für den Gitterbeitrag findet man unter Benutzung der Kugelladungen aus Tab. 5.2 einen ebenfalls negativen Wert V_{zz} von $-4,6 \cdot 10^{16} \text{ Vcm}^{-2}$, bei dem noch die Schirmung in der Fe-Kugel zu berücksichtigen ist. Über die Schirmwirkung der abgeschlossenen Schalen mit Sternheimer-Faktoren $1-\gamma > 0$ ist keine Kompensation zu erhalten. Zusätzlich werden aber die Zustände an der Fermikante eine (in den LMT0-Rechnungen unberücksichtigte) Umverteilung erfahren, welche auf eine wirkliche Abschirmung hinausläuft, die die Sternheimer-Antischirmung durchaus überwiegen kann /78/. Bei einem Verschwinden des Gesamtfeldgradienten in tetragonalem FeS ergibt sich aus den LMT0-Daten eine effektiv wirksame Schirmung mit $1-\gamma \approx -10$. Eine derartige "Über-Abschirmung" des Gitterfeldgradienten ist bei metallischen Systemen oft zu beobachten /79/.

Aus dem erwähnten geht hervor, daß die Unterschiede zwischen der kubischen und der tetragonalen Form des Eisenmonosulfids zur Hauptsache auf der direkten Fe-Fe-Wechselwirkung für kantenverknüpfte Tetraeder beruhen. Ihre Bedeutung für das magnetische Verhalten wird im nächsten Abschnitt behandelt.

5.3.2 Spinpolarisierte Bandstrukturen

Nach dem Stoner-Modell für itineranten Magnetismus werden die d-Elektronen eines Übergangsmetalls spontan magnetisch, wenn das Produkt einer geeignet erklärten Suszeptibilität mit der effektiven Austauschwechselwirkung (dem Stonerparameter) den Wert Eins überschreitet. Der Austauschparameter, der für verschiedene chemische Umgebungen oder Arten magnetischer Ordnung kaum Veränderungen aufweist /80/, kann als eine den d-Elektronen innewohnende Eigenschaft aufgefaßt werden, so daß der entscheidende Einfluß bei der Suszeptibilität liegt, die bei ferromagnetischer Polarisation einfach durch die d-Zustandsdichte an der Fermikante gegeben ist. Für Eisen läßt sich der Stoner-Parameter insbesondere zu 68 mRy (0,92 eV) ansetzen /81/; eine Polarisation ist also bei Zustandsdichten zu erwarten, welche für eine Spinrichtung 15 Ry^{-1} pro Atom überschreiten. Es ist dann aus Abb. 5.4 zu entnehmen, daß das Stoner-Kriterium für das kubische Sulfid das Auftreten von Ferromagnetismus anzeigt, für die tetragonale Phase aber nicht.

Zur Überprüfung dieser Voraussagen wurde bei den LMT0-Bandrechnungen die Möglichkeit einer ferromagnetischen Spinpolarisation berücksichtigt. Die Wahl einer ferromagnetischen Polarisation - trotz der Kenntnis des experimentell für das kubische Sulfid festgestellten antiferromagnetischen Zustands - erfolgte der Einfachheit halber und aus der Vorstellung heraus, daß in Abwesenheit direkter Fe-Fe-Berührungen lokalisierte Momente zu erwarten sind, bei denen ein Energiegewinn in erster Linie durch die Bildung der Momente und nicht durch ihre gegenseitige Ausrichtung zustande kommt. Wie für die Übergangsmetallmonoxide gezeigt wurde /82/, können die Spinausrichtung und Art magnetischer Ordnung allerdings für die Ermittlung eines eigentlich nichtleitenden Zustands ausschlaggebend sein.

Die aus dem Stoner-Kriterium abgeleiteten Vorhersagen werden durch die

Rechnungen bestätigt. Bei der kubischen Phase sind zwei stabile, selbst-konsistente magnetische Lösungen zu beobachten, die sich in Abhängigkeit von der anfänglichen Bandaufspaltung ergeben. Die betreffenden Gesamtmo- mente belaufen sich auf $0,78 \mu_B$ und $3,34 \mu_B$, wobei der kleinere Wert für Anfangsaufspaltungen unter $1 \mu_B$ erhalten wird; jedoch würde eine eindeuti- ge Entscheidung, welche die stabilere Lösung ist, eine zuverlässige Be- rechnung der zugehörigen Gesamtenergien unter Einschluß von Rumpfbeiträ- gen erfordern. Nun beträgt das experimentell für den geordneten Zustand bestimmte Moment aber $3,45 \mu_B$ /48/, und so sollte die zweite die zutref- fendere Lösung sein. Für diese sind in Abb. 5.6 die getrennten Spin-Zu- standsdichten gezeigt und in Tab. 5.3 numerische Kenndaten der Bandstruk- tur angegeben.

In Bezug auf die Daten der Tab. 5.3 ist folgendes zu bemerken. Die Berück- sichtigung einer Spinpolarisation führt im Einklang mit gängigen Erfahrun- gen zu einem Rückgang des negativen Drucks, der einer Vergrößerung der Gleichgewichtsgitterkonstanten entspricht. Wie erwartet geben die S-, E1- und E2-Kugeln vernachlässigbare Momentbeiträge, so daß sich das Moment als gut lokalisiert ansehen läßt. Der Gesamtwert von $3,34 \mu_B$ stimmt mit dem experimentellen Wert auffallend gut überein, worin man eine Bestätigung des ferromagnetischen Näherungsansatzes sehen kann, und er fällt auch fast mit dem Wert $3,43 \mu_B$ zusammen, der aus einer Molekülorbital-Rechnung für einen vereinzelter $(FeS_4)^{6-}$ -Komplex erhalten wurde /83/. Die Abweichung vom Sättigungsmoment eines Fe^{2+} -Ions ist einer Delokalisation von d-Elek- tronenzuschreiben, die an kovalenter Fe-S-Bindung beteiligt sind. Es ist hierbei aber von Interesse anzumerken, daß magnetische Messungen an verwandten magnetischen Systemen wie kubischem $(ZnFe)S$ /84/ oder Chalkopy- rit-artigem $Cu(GaFe)S_2$ /85/ im Grenzfall starker Verdünnung für Fe größte- re (paramagnetische) Momente anzuzeigen scheinen.

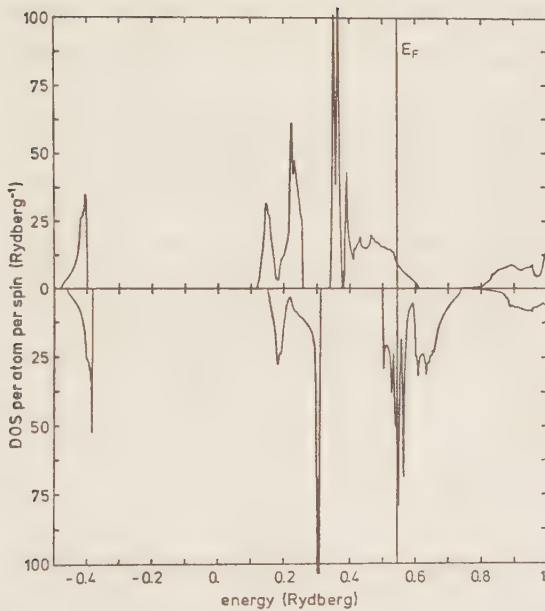


Abb. 5.6: Gesamtzustandsdichten (DOS) der Majoritäts- und Minoritätsbänder aus einer selbstkonsistenten ferromagnetischen LMTO-Rechnung für kubisches FeS. Die Energien sind auf das mittlere interatomare Potential bezogen; E_F bezeichnet die Fermienergie. Im Fe-d-Majoritätsbereich zeigt sich eine kleine Lücke. Das magnetische Gesamtmoment beträgt $3,34 \mu_B$.

Auch für das tetragonale Sulfid wurde versucht, eine ferromagnetische Polarisation herbeizuführen; die einzige stabile Lösung, die erhalten wurde, ist jedoch diejenige mit verschwindendem Moment, so daß hier ebenfalls sowohl die Vorhersage nach dem Stoner-Kriterium als auch die experimentellen Erkenntnisse bestätigt werden. Das Ausbleiben des Magnetismus für Eisen in tetragonalem Monosulfid erweist sich damit über die Umgruppierung der Fe-d-Bänder, die die niedrige Zustandsdichte hervorruft, letztlich als eine

kubisches FeS

Atom	Fe		S		E1		E2	
	Maj.	Min.	Maj.	Min.	Maj.	Min.	Maj.	Min.
DOS(E_F) pro Atom und Spin								
s	0,08	0,28	0,11	0,00	0,06	0,33	0,03	0,30
p	0,51	0,19	3,41	0,52	0,16	0,55	0,16	0,50
d	4,79	46,80	0,09	1,88	0,18	0,33	0,13	0,32
NOS pro Atom und Spin								
s	0,23	0,18	0,85	0,84	0,14	0,14	0,14	0,15
p	0,26	0,19	1,87	1,75	0,18	0,17	0,15	0,10
d	4,62	1,63	0,10	0,07	0,08	0,06	0,06	0,04
q ($ e $)	0,89		0,52		-0,77		-0,65	
m (μ_B)	3,10		0,14		0,03		0,07	
M (μ_B)					3,34			
p (MPa)					-0,06			
$E_F - V_S$ (Ry)					0,545			

Tab. 5.3: Numerische Kenndaten der elektronischen Struktur von ferromagnetischem kubischem FeS aus einer selbstkonsistenten LMTO-Rechnung. Getrennt für die Majoritäts- und Minoritätsbänder sind unter DOS für die einzelnen Kugelbereiche die partiellen s-, p- und d-Zustandsdichten bei der Fermienergie E_F und unter NOS die entsprechenden Besetzungszahlen angegeben; q bezeichnet die Ladungen der Kugeln und m ihre magnetischen Momente, M das Gesamtmoment, p den Gesamtdruck und V_S das mittlere interatomare Potential.

Folge der Fe-Fe-Wechselwirkung für kantenverknüpfte Fe-S-Tetraeder.

Für das kubische Eisenmonosulfid stellen die hier erhaltenen Ergebnisse einen starken Hinweis auf einen bei Zimmertemperatur - im Unterschied zum magnetischen Zustand - ungeordnet paramagnetischen Zustand dar. Die Phase bleibt bei ferromagnetischer Polarisierung metallisch, doch schließt dies

nicht unbedingt die Möglichkeit aus, daß sich bei antiferromagnetischer Polarisation eine Energielücke bildet, wie es für die Übergangsmetallmonoxide /82/ oder Chalkopyrit /74/ zu beobachten ist. Zusätzlich zur experimentell ermittelten antiferromagnetischen Polarisation, bei der die Ebenen einheitlich ausgerichteter Spins parallel zu einer der kubischen Zellflächen liegen, sollte in einer realistischen magnetischen Rechnung auch noch die orthorhombische Verzerrung (etwa 6 %) im magnetisch geordneten Zustand berücksichtigt werden. Es ging nun aber hier nicht darum, die magnetokristalline Phasenumwandlung des kubischen FeS zu untersuchen, und so soll es mit den vorgelegten Ergebnissen sein Bewenden haben.

5.4 Resümee

Die Untersuchung der Übergangsmetallchalkogenide ist eng mit einer grundlegenden Fragestellung der Festkörperphysik verknüpft: dem Erkennen und Unterscheiden der Einflüsse, die für das Zustandekommen eines magnetischen Moments am Übergangsmetall wichtig sind. Für diese Aufgabe scheint die tetraedrische FeS_4 -Baugruppe besonders geeignet, da sie auch dann einigermaßen stabil bleibt, wenn das mittlere Eisenatom entfernt wird, und sie benachbarten Eisenatomen in kantenverknüpften Einheiten einen kritischen Abstand vorschreibt.

Die Ergebnisse der hier für kubisches und tetragonales Eisenmonosulfid durchgeführten Bandstrukturechnungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Die Rechnungen lassen eine nur geringe kovalente Vermischung erkennen, so daß die Fe-S-Bindung als vorwiegend ionisch einzustufen ist.

- Sowohl unmagnetische als auch magnetische Rechnungen ergeben metallische Bänder mit vorherrschendem d-Charakter und einer Dispersion um 0,2 Ry, in denen die Beweglichkeit recht niedrig sein wird.
- Bei den Rechnungen bestätigt sich, daß die Bänder durch direkte Fe-Fe-Wechselwirkungen stark beeinflußt (aufgespalten und umgruppiert) werden.
- Die Fe-Fe-Wechselwirkungen haben eine verminderte Zustandsdichte an der Fermikante zur Folge und sind für das Fehlen von Magnetismus im tetragonalen Eisensulfid verantwortlich.
- Für kubisches FeS wird bei ferromagnetischer Spinpolarisation und bei Vernachlässigung der orthorhombischen Gitterverzerrung mit $3,34 \mu_B$ ein zufriedenstellender Momentwert erhalten.

Es bleibt festzuhalten, daß die Betrachtung einzelner Fe-S-Tetraeder zu einer angenäherten Beschreibung von Verbindungen mit allein eckenverknüpften Tetraedern führt, daß sie bei Schichten kantenverknüpfter Tetraeder aber unbrauchbar wird. Für Verbindungen, in denen Ketten kantenverknüpfter Tetraeder vorliegen, ist zu erwarten, daß der beobachteten Verringerung der magnetischen Momente der gleiche Mechanismus zugrunde liegt, doch scheint die Natur leider keine binäre, dem kubischen oder tetragonalen Eisenmonosulfid vergleichbare Verbindung dieser Art aufzuweisen, für die eine Bandstrukturberechnung ebenso einfach auszuführen wäre.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zunächst ternäre tetraedrische Eisensulfide mit Thallium - monoklines TlFeS_2 mit linearen Tetraederketten, orthorhombisches $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit gefalteten Tetraederketten und abgeschreckte (pseudo-)tetragonale TlFe_xS_2 -Phasen ($1,3 \leq x \leq 1,8$) mit leerstellenhaltigen Tetraederschichten - im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen, Pulver-Neutronenbeugung und Mössbauerspektroskopie untersucht. Um die aus den Experimenten abgeleiteten Aussagen über die elektronische Struktur tetraedrischer Eisensulfide zu überprüfen, wurden sodann für einfache binäre Verbindungen - kubisches und tetragonales Eisenmonosulfid FeS - die elektronischen Bandstrukturen nach dem LMT0-Verfahren unter der Annahme sphärischer Atome (ASA) in der lokalen Näherung für die Elektronendichte (LDA) berechnet. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse wurden bereits am Schluß der einzelnen Kapitel (Abschnitt 3.5, 4.5 und 5.4) zusammengefaßt; sie stellen sich in knapper Form wie folgt dar.

In den Phasen TlFeS_2 und $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ mit Kettenstruktur (Kap. 3) tritt eine gewöhnliche antiferromagnetische Ordnung mit Néel-Temperaturen von jeweils 190(10) und 90(5) K auf. Für tiefe Temperaturen wurden die magnetischen Strukturen ermittelt und magnetische Momente von jeweils 1,85(6) und 1,5(2) μ_B erhalten. Es zeigt sich, daß der Wert und die gegenseitige Kopplung der Momente in den tetraedrischen Fe-S-Gerüsten stark von direkten Fe-Fe-Wechselwirkungen zwischen kantenverknüpften Fe-S-Tetraedern beeinflusst sind, während die Fe-S-Bindung als ionisch bezeichnet werden kann. Mit den Fe-Fe-Wechselwirkungen geht offenbar ein metallischer Zustand einher, der bei der Verbindung mit gefalteten Ketten eine mittlere Valenz ($\text{Fe}^{2,5+}$) ermöglicht.

Die Phasen TlFe_xS_2 mit Schichtstruktur (Kap. 4) zeigen für alle untersuchten Zusammensetzungen eine mehr oder weniger ausgeprägte Unordnung in der Leerstellenverteilung, doch wurde für die Konzentration $x = 1,6$ eine neuartige geordnete Leerstellen-Überstruktur gefunden. Die strukturelle Unordnung übt einen entscheidenden Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften aus und hat ein miktomagnetisches Verhalten mit antiferromagnetischen Clustern in wohl weitgehend unabhängigen Schichten zur Folge. Dabei führt die starke Abhängigkeit des magnetischen Moments von benachbarten Leerstellen für Umgebungen, in denen alle vier anschließenden Tetraeder besetzt sind, zu unmagnetischem Eisen. Es ist ferner anzunehmen, daß eine Zufallsausrichtung der lokalen Anisotropie innerhalb der Ebenen für den Verlust magnetischer Fernordnung von wesentlicher Bedeutung ist.

Aus den für kubisches und tetragonales FeS berechneten Bandstrukturen (Kap. 5) ist eine vorwiegend ionische Fe-S -Bindung mit nur geringer kovalenter Vermischung zu entnehmen. Beide Phasen stellen sich in Rechnungen, bei denen keine Spinpolarisation zugelassen ist, als metallisch mit vorherrschendem d-Leitungsbandcharakter heraus; die Zustandsdichten an der Fermikante unterscheiden sich jedoch beträchtlich. Der niedrige Wert für das tetragonale Sulfid, der auf eine Umgruppierung der d-Bänder durch direkte Fe-Fe -Wechselwirkungen bei kantenverknüpften Tetraedern zurückzuführen ist, macht diese Phase unmagnetisch. Für das kubische Sulfid ergibt sich mit ferromagnetischer Spinpolarisation ein magnetisches Moment von $3,34 \mu_B$, wobei die Phase metallisch bleibt.

Es ist festzustellen, daß die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen die aus den Experimenten erschlossenen elektronischen Eigenschaften tetraedrischer Fe-S -Gerüste aufs Beste bestätigen.

7. ANHÄNGE

7.1 Auswertung magnetischer Mössbauerspektren bei starker Quadrupolstörung

Da die Auswertung magnetischer Mössbauerspektren, in denen der starke Einfluß einer Quadrupolwechselwirkung ($R \approx 1$) eine über die Störungstheorie erster Ordnung (2.28) hinausgehende Behandlung erforderlich macht, verhältnismäßig ungebräuchlich ist, sei hier das in dieser Arbeit bei der Auswertung des Spektrums von $Tl_3Fe_2S_4$ (Abschnitt 3.4.2) benutzte Verfahren näher erläutert.

Dabei werden dem Spektrum in einem ersten Schritt Lorentzkurven mit unabhängigen Lageparametern nach der gewöhnlichen Methode der kleinsten Quadrate (Abschnitt 2.2.4) angepaßt und damit die Positionen l_i^{exp} (und die zugehörigen Intensitäten) der Absorptionslinien entnommen. Schon die Lagen derjenigen Linien, die auch in einem rein magnetischen Sextett vorhanden sind, enthalten aber eine Redundanz, indem der Abstand der Linien 2 und 4 dem der Linien 3 und 5 entsprechen muß (Abb. 2.1c); es lassen sich also nur fünf unabhängige Lageparameter gewinnen. (Auch die bei starker Störung zu erwartenden insgesamt acht Linien geben keine weitere Lageinformation!)

Als nächstes ist ein vollständiger Satz von Hyperfeinparametern vorzugeben, in deren Nähe die tatsächlichen Parameter vermutet werden; die Beschreibung einer gemeinsamen elektrischen und magnetischen Wechselwirkung erfordert dabei im allgemeinen sechs Größen:

die Isomerieverschiebung δE ,

den Haupteigenwert V_{zz} des elektrischen Feldgradienten,

den Asymmetrieparameter η ,
den Betrag H des magnetischen Feldes und
die Feldrichtung (θ, φ) im Hauptachsensystem des Feldgradienten.

Für diese Parameter wird sodann das $(2I+1)$ -dimensionale (komplexwertige) Eigenwertproblem von $H = H_Q + H_M$ (2.19, 2.24) in der m -Darstellung /38/ mit Hilfe bekannter Verfahren zur Behandlung algebraischer Eigenwertprobleme /86/ für die beiden Zustände des ^{57}Fe -Mössbauerkernes numerisch gelöst und aus den Eigenwerten (und -vektoren) die theoretischen Linienlagen l_i^{th} (und -intensitäten) bestimmt. Hier wurden insbesondere Pascalversionen der Algolprogramme tred2 und tq12 aus /86/ verwendet.

Schließlich wird der Wert der Zielfunktion

$$\sum_i (l_i^{\text{th}} - l_i^{\text{exp}})^2 \quad (7.1)$$

bestimmt und durch gezielte Variation der Hyperfeinparameter iterativ minimiert. Dazu bietet sich das sogenannte Simplexverfahren /87/ an, das keine explizite Berechnung von Ableitungen der Zielfunktion nach den variablen Parameter erfordert; in der vorliegenden Arbeit wurde das in /88/ zu diesem Verfahren angegebene Pascalprogramm zugrundegelegt. Die Bildung von (7.1) setzt eine Zuordnung der experimentellen und theoretischen Linien voraus, die sich bei nicht zu großen Quadrupolstörungen aber sofort angeben läßt.

Es versteht sich, daß aus fünf unabhängigen experimentellen Linienlagen nur fünf Hyperfeinparameter bestimmbar sind, so daß mindestens eine zusätzliche Parameterbeziehung vorzugeben ist - etwa mit $\eta = 0$ (und damit φ beliebig) aus Symmetriebetrachtungen oder mit der Aufspaltung $\sqrt{1 + \eta^2/3} \text{ eQV}_{ZZ}$ (2.20) im paramagnetischen Spektrum. Eine befriedigende

Auflösung der Parameter V_{zz} , n , θ und φ ist nur bei deutlichen Abweichungen von der in Störungsrechnung erster Ordnung gültigen starren Verschiebung (2.28) möglich; auch dann lassen sich aber oft noch zwei verschiedene Lösungen mit $V_{zz} > 0$ und $V_{zz} < 0$ finden.

Bei der beschriebenen Auswertung wurden die Linienintensitäten nicht direkt einbezogen, da sie eine wesentlich geringere Aussagekraft besitzen als die Linienpositionen; so reagieren sie oft weniger empfindlich auf Parameteränderungen und unterliegen weiteren schwer bestimmbaren experimentellen Einflüssen. Die Intensitäten lassen sich aber zur Kontrolle einer mit den Linienpositionen bestimmten Lösung verwenden.

7.2 Klassifikation und Orbitalbeiträge für Bänder bei T_d^2 - und D_{4h}^7 -Symmetrie

In Tab. 7.1 und 7.2 sind zu den Raumgruppen T_d^2 ($F \bar{4}3 m$, Nr. 216 /5/) und D_{4h}^7 ($P4/nmm$, Nr. 129) die Kompatibilitätsrelationen für Elektronenbänder und die bei den Strukturen des kubischen und tetragonalen Eisenmonosulfids möglichen Beiträge der S-p- und Fe-d-Orbitale angegeben, wie sie bei den LMT0-Bandstrukturen (Abb. 5.3) zur Ermittlung der Symmetriebezeichnungen verwendet wurden. Die Kompatibilitätsrelationen wurden mit Hilfe der betreffenden Charaktertafeln aus /73/ bzw. /65/ hergeleitet; die Zuordnung der Orbitale zu den irreduziblen Darstellungen erfolgte nach ihrem Transformationsverhalten unter Benutzung der gleichen Tafeln. (Zu T_d^2 sind die Kompatibilitätsrelationen in /73/ direkt angegeben.).

Bei kubischem FeS mit der symmorphen Raumgruppe T_d^2 (Tab. 7.1) wurde Fe als Ursprung für die Punktoperationen gewählt; bei einer anderen Wahl würde sich - vom Γ -Punkt abgesehen - infolge der Modulation mit $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ eine andere Orbitalzuordnung ergeben. Bei tetragonalem FeS mit der nicht-symmorphen Raumgruppe D_{4h}^7 (Tab. 7.2) liegen in der Elementarzelle zwei Atome von jeder Sorte vor; hier treten daher Kombinationen der Orbitale von beiden Atomen auf. Es ist bei der Benutzung von Ref. 65 zu beachten, daß dort eine andere Aufstellung als in Tab. 5.1 und in /5/ zugrundegelegt wird.

Γ	Δ	Λ	Σ	S-p	Fe-d
1	1	1	1		
2	2	2	2		
12	1+2	3	1+2		$(3z^2-r^2, x^2-y^2)$
15	1+3+4	1+3	1+1+2	(x,y,z)	(xy, xz, yz)
25	2+3+4	2+3	1+2+2		

X	Δ	S	Z	S-p	Fe-d
1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
2	2	2	1		x^2-y^2
3	1	1	2		xy
4	2	2	2		
5	3+4	1+2	1+2	(x,y)	(xz, yz)

W	Z	S-p	Fe-d
1	1	x+iy	x^2+y^2, z^2
2	1	x-iy	x^2-y^2, xy
3	2		$(x+iy)z$
4	2	z	$(x-iy)z$

Tab. 7.1: Irreduzible Darstellungen für die Symmetriegruppen der Elektronenbänder zur Raumgruppe T_d^2 an den einzelnen Symmetriepunkten der Brillouinzone (Γ, X, W) mit kompatiblen Darstellungen auf den angrenzenden Linien ($\Delta, \Lambda, \Sigma, S, Z$) sowie den S-p- und Fe-d-Orbitalen in kubischem FeS, die zu Bändern der jeweiligen Symmetrie beitragen. Die Darstellungen sind in der Notation von /73/ angegeben; für die nicht aufgeführten Elemente gelten die Entsprechungen $L \hat{=} \Lambda$ und $K \hat{=} U \hat{=} M \hat{=} S \hat{=} \Sigma$. Die Orbitalorientierungen bei X und W sind für $\vec{k}_X = (0,0,1) \cdot 2\pi/a$ und $\vec{k}_W = (0,1,\frac{1}{2}) \cdot 2\pi/a$ gültig; der Ursprung für die Punktoperationen liegt bei Fe.

Γ	Δ	Σ	Λ		
Z	U	S		S-p	Fe-d
1^+	1	1	1	z_-	$(x^2+y^2)_+, z_+^2$
2^+	4	2	2		
3^+	1	2	3		$(x^2-y^2)_+$
4^+	4	1	4		xy_+
5^+	2+3	3+4	5	(x_-, y_-)	(xz_+, yz_+)
1^-	3	3	2		xz_-
2^-	2	4	1	z_+	$(x^2-y^2)_-$
3^-	3	4	4		
4^-	2	3	3		$(x^2+y^2)_-, z_-^2$
5^-	1+4	1+2	5	(x_+, y_+)	(xz_-, yz_-)

X	Δ	Y	W		
R	U	T		S-p	Fe-d
1	1+2	1	1+4	$y_{+,-}, z_{+,-}$	$yz_{+,-}, x_{+,-}^2, y_{+,-}^2, z_{+,-}^2$
2	3+4	1	2+3	$x_{+,-}$	$xz_{+,-}, xy_{+,-}$

M	Σ	Y	V		
A	S	T		S-p	Fe-d
1	1+4	1	1+4	$z_{+,-}$	$((x+y)z_+, (x-y)z_-)$
2	1+3	1	5	$((x+y)_+, (x-y)_-)$	$(x^2+y^2)_{+,-}, z_{+,-}^2, xy_{+,-}$
3	2+3	1	2+3		$((x+y)z_-, (x-y)z_+)$
4	2+4	1	5	$((x+y)_-, (x-y)_+)$	$(x^2-y^2)_{+,-}$

Tab. 7.2: Irreduzible Darstellungen für die Symmetriegruppen der Elektronenbänder zur Raumgruppe D_{4h}^7 an den einzelnen Symmetriepunkten der Brillouinzone (Γ, X, M, Z, R, A) mit kompatiblen Darstellungen auf den angrenzenden Linien ($\Delta, \Sigma, \Lambda, Y, W, V, \dots$) sowie den S-p- und Fe-d-Orbitalen in tetragonalem FeS, die zu Bändern der jeweiligen Symmetrie beitragen. Die Darstellungen sind in der Γ -Notation von /65/ angegeben; $(\cdot)_+$ und $(\cdot)_-$ bezeichnen die Summe bzw. Differenz gleichartiger Orbitale von beiden Atomen einer Einheitszelle; $(\cdot)_{+,-}$ steht für $((\cdot)_+, (\cdot)_-)$.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. W. Bronger, Angew. Chem. 93 (1981) 12
2. W. Bronger und P. Müller, J. Less-Common Met. 100 (1984) 241
3. W.M. Reiff, I.E. Grey, A. Fan, Z. Eliezer und H. Steinfink, J. Solid State Chem. 13 (1975) 32;
J.T. Lemley, J.M. Jenks, J.T. Hoggins, Z. Eliezer und H. Steinfink, J. Solid State Chem. 16 (1976) 117;
S. Cohen, N. Kimizuka und H. Steinfink, J. Solid State Chem. 35 (1980) 181
4. S. Cohen, L.E. Rendon-Diazmiron und H. Steinfink, J. Solid State Chem. 25 (1978) 179
5. International Tables for X-ray Crystallography Vol. I, 3. Aufl., Hg. N.F.M. Henry und K. Lonsdale, Birmingham: The Kynoch Press (1969)
6. K. Klepp und H. Boller, Monatsh. Chem. 110 (1979) 1045
7. M. Zabel und K.-J. Range, Z. Naturforsch. 34b (1979) 1
8. H. Sabrowsky, J. Mirza und Ch. Methfessel, Z. Naturforsch. 34b (1979) 115
9. Zd. Johan, R. Pierrot, H.-J. Schubnel und F. Permingeat, Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 93 (1979) 545
10. J. Mirza, Untersuchungen an binären und ternären Thallium-Chalkogeniden unter besonderer Berücksichtigung des Systems Tl_2O/Tl_2O_3 , Diss. Bochum (1978)
11. K. Klepp und H. Boller, Monatsh. Chem. 112 (1981) 83
12. J. Ensling, P. Gütlich, H. Spiering und K. Klepp, Hyperfine Int. 28 (1986) 599
13. K. Klepp und H. Boller, Monatsh. Chem. 109 (1978) 1049
14. M. Zabel und K.-J. Range, Rev. Chim. Miner. 17 (1980) 561;
Rev. Chim. Miner. 21 (1984) 139
15. W. Bronger und P. Böttcher, Z. anorg. allg. Chem. 390 (1972) 1;
W. Bronger und U. Hendriks, Rev. Chim. Miner. 17 (1980) 555

16. G.E. Bacon, Neutron Diffraction, 2. Aufl. Oxford: Clarendon Press (1962)
17. G.L. Squires, Thermal Neutron Scattering, Cambridge: Cambridge University Press (1978)
18. Neutron Diffraction, Hg. H. Dachs, Berlin: Springer-Verlag (1978)
19. St.W. Lovesey, Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, 2 Bde., Oxford: Clarendon Press (1984)
20. Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5. Aufl. New York: Wiley & Sons (1976)
21. R.E. Watson und A.J. Freeman, Acta Cryst. 14 (1961) 27
22. H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65
23. G. Shirane, Acta Cryst. 12 (1959) 282
24. J. Schelten, R. Kurz, I. Naday und W. Schäfer, Nucl. Instr. Meth. 205 (1983) 319;
W. Schäfer, E. Jansen, F. Elf und G. Will, J. Appl. Cryst. 17 (1984) 159
25. G.K. Wertheim, Mössbauer Effect: Principles and Applications, New York: Academic Press (1964)
26. H. Wegener, Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie, Mannheim: Bibliographisches Institut (1965)
27. R.L. Mössbauer und M.J. Clauser, Hyperfine Interactions, Hg. A.J. Freeman und R.B. Frankel, New York: Academic Press (1967)
28. Ph. Gütlich, R. Link und A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Berlin: Springer-Verlag (1978)
29. R.L. Mössbauer, Z. Physik 151 (1982) 124
30. G.H. Fuller, J. Phys. Chem. Ref. Data 5 (1976) 835
31. S. Margulies und J.R. Ehrman, Nucl. Instr. Meth. 12 (1961) 131
32. Mössbauer Isomer Shifts, Hg. G.K. Shenoy und F.E. Wagner, Amsterdam: North-Holland Publishing (1978)
- 33. F. Hartmann-Boutron und P. Imbert, J. Appl. Phys. 39 (1968) 775
34. E.N. Kaufmann und R.J. Vianden, Rev. Mod. Phys. 51 (1979) 161

35. A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford: Clarendon Press (1961)
36. R.E. Watson und A.J. Freeman, Phys. Rev. 123 (1961) 2027
37. P. Deppe, Mössbauer Untersuchungen einiger neuer Seltenerd-Eisen-Bor-Verbindungen, Diss. Bochum (1987)
38. W. Kündig, Nucl. Instr. Meth. 48 (1967) 219
39. A.J. Dekker, Hyperfine Interactions, Hg. A.J. Freeman und R.B. Frankel, New York: Academic Press (1967)
40. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris und R.H. Lindquist, Phys. Rev. 142 (1966) 327
41. P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, New York: Mc Graw-Hill (1969)
42. H. Boller und H. Blaha, Monatsh. Chem. 114 (1983) 145
43. W. Bronger, Z. anorg. allg. Chem. 359 (1968) 225
44. M. Nishi, Y. Ito und S. Funahashi, J. Phys. Soc. Japan 52 (1983) 2210
45. L.J. de Jongh und A.R. Miedema, Adv. Phys. 23 (1974) 1
46. M. Nishi und Y. Ito, Solid State Commun. 30 (1979) 571
47. G. Donnay, L.M. Corliss, J.D.H. Donnay, N. Elliott und J.M. Hastings, Phys. Rev. 112 (1958) 1917
48. M. Wintenberger, B. Srouf, C. Meyer, F. Hartmann-Boutron und Y. Gros, J. Physique 39 (1978) 965;
M. Wintenberger und J.L. Buevoz, Solid State Commun. 27 (1978) 511
49. M. Nishi, Y. Ito und A. Ito, J. Phys. Soc. Japan 52 (1983) 3602;
Y. Ito, M. Nishi, C.F. Majkrzak und L. Passell, J. Phys. Soc. Japan 54 (1986) 348
50. D. Raj und S.P. Puri, J. Chem. Phys. 50 (1969) 3184;
C.A. Taft, D. Raj und J. Danon, J. Physique Coll. 35 (1974) C6-241
51. R.B. Scorzelli, C.A. Taft, J. Danon und V.K. Garg, J. Phys. C 11 (1978) L397
52. M. Eibschütz, H.J. Guggenheim und L. Holmes, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1485

53. M. Eibschütz, L. Holmes und H.J. Guggenheim, J. Physique Coll. 32 (1971) C1-759
54. R. Berger und C.F. van Bruggen, J. Less-Common Met. 113 (1985) 291
55. R. Berger und C.F. van Bruggen, J. Less-Common Met. 99 (1984) 113
56. L. Häggström, H.R. Verma, S. Bjarman, R. Wäppling und R. Berger, J. Solid State Chem. 63 (1986) 401
57. E.F. Bertraut, P. Burlet und J. Chappert, Solid State Commun. 3 (1965) 335
58. D.J. Vaughan und M.S. Ridout, J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 741
59. A. Kjekshus, D.G. Nicholson und A.D. Mukherjee, Acta Chem. Scand. 26 (1972) 1105
60. R.A. Berner, Science 137 (1962) 669
61. W. Bronger und P. Müller, J. Less-Common Met. 70 (1980) 253
62. O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060
63. H.L. Skriver, The LMTO Method, Berlin: Springer-Verlag (1984)
64. P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864;
W. Kohn und L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133
65. C.J. Bradley und A.P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Oxford: Clarendon Press (1972)
66. U. von Barth und L. Hedin, J. Phys. C 5 (1972) 1629
67. D.J. Vaughan und J.R. Craig, Mineral Chemistry of Metal Sulfides, Cambridge: Cambridge University Press (1978)
68. O.K. Andersen, H.L. Skriver, H. Nohl und B. Johansson, Pure Appl. Chem. 52 (1979) 93
69. G.F. Koster, Solid State Physics, Bd. 5, Hg. H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull, New York: Academic Press (1957)
70. P.A. Montano und M.S. Seehra, Solid State Commun. 20 (1976) 897
71. D.W. Bullett, J. Phys. C 15 (1982) 6163
72. M.G. Townsend, J.R. Gosselin, R.J. Tremblay und A.H. Webster, J. Physique Coll. 37 (1976) C4-11
73. R.H. Parmenter, Phys. Rev. 100 (1955) 573

74. T. Hamajima, T. Kambara, K.I. Gondaira und T. Oguchi, Phys. Rev. B 24 (1981) 3349
75. T. Teranishi und K. Sato, J. Physique Coll. 36 (1975) C3-149
76. J.B. Goodenough, Ann. Chim. Sci. Mater. 7 (1982) 489
77. T. Tsuji, A.T. Howe und N.N. Greenwood, J. Solid State Chem. 17 (1976) 157
78. R.E. Watson, A.C. Gossard und Y. Yafet, Phys. Rev. 140 (1965) A375
79. E.N. Kaufmann und R.J. Vianden, Rev. Mod. Phys. 51 (1979) 161
80. S. Asano und J. Yamashita, Prog. Theor. Phys. 49 (1973) 373
81. O. Gunnarsson, J. Phys. F 6 (1976) 587
82. K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams und J. Kübler, Phys. Rev. B 30 (1984) 4734
83. S.K. Lie und C.A. Taft, Phys. Rev. B 28 (1983) 7308
84. J.D. Keys, J.L. Horwood, T.M. Baleshta, L.J. Cabri und D.C. Harris, Can. Mineral. 9 (1968) 453
85. M. di Giuseppe, J. Steger, A. Wold und E. Kostiner, Inorg. Chem. 13 (1974) 1828
86. J.H. Wilkinson und Ch. Reinsch, Linear Algebra, Handbook for Automatic Computation Vol. II, Berlin: Springer-Verlag (1971)
87. J.A. Nelder und R. Mead, Comp. J. 7 (1965) 308
88. M.S. Caceci und W.P. Cacheris, Byte (Mai 1984) 340

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Experimentalphysik VI unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Rosenberg, dem ich für eine großzügige und verständnisvolle Förderung danken möchte. Gleichfalls schulde ich Dank für vielfältige Diskussion und Unterstützung:

- Herrn Prof. Dr. H. Sabrowsky (Anorganische Chemie I, Festkörperchemie) anlässlich der Probenpräparation und -charakterisierung an seinem Institut,
- Herrn Dr. W. Schäfer (Uni Bonn) und seiner Arbeitsgruppe anlässlich der Durchführung der Neutronenstreuungen an der KFA Jülich sowie
- den Herren Prof. Dr. J. Kübler (TH Darmstadt), Dr. H.L. Skriver (NORDITA, Kopenhagen) und insbesondere Dr. M. Podgorny (Uni Kraków), welcher bei einem Gastaufenthalt die LMTO-Programme zur Verfügung stellte, hinsichtlich der Bandstrukturechnungen.

Ferner trugen die Hilfe der Kollegen P. Deppe und L. Ressler vom Institut für Experimentalphysik VI bei den Mössbauermessungen und die Arbeit der Mitglieder des Instituts für anorganische Chemie I bei der Probenpräparation (Dr. Ch. Platte und A. Thimm) und -charakterisierung (A. Kortenbreer und H. Espey) zum Gelingen bei. Auch Angehörigen des Instituts für Experimentalphysik IV bin ich verpflichtet, Herrn Dr. H. Bach und Herrn P. Stauche für den Zugang zu ihren Probenpräparationseinrichtungen, Herrn Dr. K. Westerholt anlässlich der Benutzung der magnetischen Waage sowie Herrn Prof. Dr. H. Micklitz und Herrn Dr. M.M. Abd-Elmeguid für eine Mössbauermessung in ihrem Labor. Die schwierigen Zeichnungen zu Abb. 5.3a und b wurden von Herrn D. Krüger (Experimentalphysik VI) ausgeführt.

Lebenslauf

Daten zur Person:

Name:	Detmar Martin Welz
Geburtstag/-ort:	23. Dezember 1956 / Aachen
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulausbildung:

April 1963 - Juli 1967	Volksschule Aachen/ Volksschule Bochum-Langendreer
August 1967 - Juni 1976	Lessing-Gymnasium Bochum-Langendreer Abschluß: Abitur

Studium:

Oktober 1976 - Juni 1983	Ruhr-Universität Bochum Studiengang Physik Abschluß: Diplom
ab Juli 1983	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Ruhr-Universität Promotion am Lehrstuhl für Experimentalphysik VI

